

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THAISA CARVALHO VOLPE

CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO GRÃO DE ARROZ NO PROCESSO DE
PARBOILIZAÇÃO



CURITIBA
2014

THAISA CARVALHO VOLPE

CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO GRÃO DE ARROZ NO PROCESSO
DE PARBOILIZAÇÃO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Dr^a Regina Maria Matos Jorge.
Co-orientador: Dr. Luiz Mário de Matos Jorge.

CURITIBA
2014

V931c

Volpe, Thaisa Carvalho

Cinética da hidratação do grão de arroz no processo de parboilização /
Thaisa Carvalho Volpe. – Curitiba, 2014.
121f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2014.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge -- Coorientador: Luiz Mário de
Matos Jorge.

Bibliografia: p. 100-121.

1. Modelos matemáticos. 2. Análise térmica. 3. Morfologia - Análise. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge,
Luiz Mário de Matos. IV. Título.

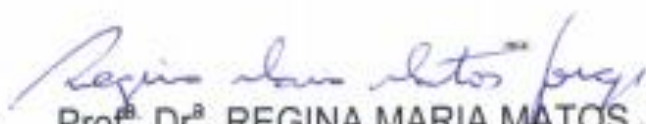
CDD: 584.9

THAISA CARVALHO VOLPE

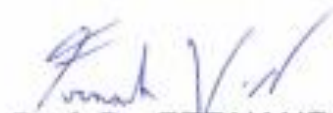
**CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO GRÃO DE ARROZ NO
PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:



Prof.^a Dr.^a. REGINA MARIA MATOS JORGE
Setor de Tecnologia, UFPR



Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Setor de Tecnologia, UFPR



Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 11 de agosto de 2014.

Dedico este trabalho a meus pais, Arsoni e Leine, meu irmão Iago e meu noivo Jonas por serem alicerces que me impulsionam a buscar meus ideais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, pois nada seria se não me fosse concedido do alto.

Reconheço plenamente a minha família, meu noivo e amigos por serem minha força e base em todos os momentos da minha vida.

Reverencio aos Professores Dr. Regina Maria Matos Jorge e Dr. Luiz Mário de Matos Jorge pela orientação, dedicação, paciência, amizade e confiança neste trabalho.

Gratifico aos professores, membros pertencente à banca avaliadora, Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, Dr. Marcos Rogério Mafra e Dr. Fernando Augusto Pederson Voll por contribuírem na discussão e no enriquecimento deste trabalho.

Com imenso reconhecimento agradeço aos professores: Dr^a Regina Weinschutz, Dr^a Mônica Beatriz Kolicheski, Dr^a Tirzhá Lins Porto Dantas e Dr. Juarez Souza de Oliveira por disponibilizarem equipamentos e laboratórios.

Meu muito obrigado ao técnico de laboratório Marcelo Zadoreckimico pelo subsídio; às colegas Msc Barbara Celuppi Marques, Msc Flávia Daiana Montanuci, Msc Aline Fracasso e Msc Gerson Teixeira pelo amparo.

Reconheço igualmente à: Paulo Basso e Aldo Makita, membros pertencentes à empresa Ivaiporã Alimentos LTDA; ao instituto LACTEC; à Companhia de Desenvolvimento Agropecuário do Paraná – CODAPAR; à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba pela atenção.

Por fim, e não menos importante, meus agradecimentos à Fundação Araucária, pela bolsa de mestrado concedida.

*Minha sincera gratidão,
Thaís Carvalho Volpe.*

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá.

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo térmico (TGA/DTG e DSC) do grão de arroz *in natura* das variedades IRGA 417 e BR-IRGA 409 submetidos ao processo de hidratação. Os cultivares apresentaram evento térmico a 86,77 e 95,15°C respectivamente, referente à desidratação (perda de massa de 12,71% para IRGA 417 e 12,19% para BR-IRGA 409) e a 293,97 e 292,14°C correspondente à degeneração da matéria orgânica e inorgânica (-70,16 e -75,77%, simultaneamente para cada amostra). Na faixa térmica ílesa a qualquer evento de deterioração (25 a 80°C), os termogramas identificaram para a amostra IRGA 417 a 30,2°C e a 34,2°C para BR-IRGA 409 o fenômeno endotérmico da gelatinização. Assim sendo, o processo de hidratação proposto foi realizado nas temperaturas de 35, 45, 55, 60 e 65°C por um período de 15 horas a fim de desencadear a gelatinização sem degradar o produto. Ao nível de 95% de confiança as amostras apresentaram as mesmas tendências de hidratação; com o aumento da temperatura houve acréscimo na taxa de absorção. Condições testadas a 65°C provocaram o rompimento da rasca, propiciando a perda de sólidos solúveis para água de maceração. A densidade e o comprimento dos cultivares permaneceram invariáveis, enquanto o volume foi influenciado pelo ganho de umidade - expansão de 23,5 e 27,6% para BR-IRGA 409 e IRGA 417, respectivamente. O raio, exclusivamente, foi sensível à temperatura de 65°C, em virtude do rompimento da camada protetora do grão. Micrografias (MEV) identificaram, a partir de 2 horas de processo, para todas as condições observadas, alteração na estrutura morfológica do arroz; espaços intermoleculares presentes no grão *in natura* foram restaurados devido à gelatinização. A avaliação da porosidade (BET) do grão durante a imersão apresentou dados inconclusivos em virtude da heterogeneidade da forma geométrica dos grãos da mesma variedade. A cinética do ganho de umidade das amostras foi estudada e representada por modelos empíricos. Entre os modelos matemáticos explorados, o ajuste cinético de primeira ordem, expôs a menor qualidade de predição (erro relativo de $3,23 \leq P \leq 5,80\%$ e dispersão dos dados de $1,16 \leq SE \leq 2,34\% X_{bu}$). A equação proposta por Weibull, contudo, delineou o melhor ajuste das respostas experimentais ($93,25 \leq R^2 \leq 97,03$) e apresentou os menores desvios das informações ($0,62 \leq RMSE \leq 1,82\% X_{bu}$). Os modelos de Peleg, Pilosof e colaboradores e o modelo Singh e Kulshrestha estiveram correlacionados matematicamente. Os coeficientes, procedentes dos modelos, apontaram os ensaios realizados a 55°C como eficazes em relação ao período de processo e apresentaram os testes a 65°C como propícios à desnaturação de proteínas, retardando a difusão de água inicial. Ao generalizar os modelos foi possível satisfatoriamente prever as principais tendências do processo (desvio máximo de 10%) sem a necessidade de ajuste de parâmetro.

Palavras-Chave: Modelagem Matemática; Análises Térmicas; Análises Morfológicas; *Oryza Sativa L.*

ABSTRACT

This study presents the thermal analysis (TGA/DTG and DSC) of the non processed rice grain, cultivar IRGA 417 and BR-IRGA 409 during the hydration process. The different cultivars had an thermal event registered at 86,77 and 95,15°C, associated to the drying (loss of mass -12,71% for IRGA 417 and -12,19% for BR-IRGA 409) and at 293,97 and 292,14°C corresponding to the organic and inorganic material degeneration (-70,16 and -75,77%, simultaneously for each sample). In the thermal non destructive range (25 to 80°C), the results identified to the sample IRGA 417 at 30,2°C and at 34,2°C for BR-IRGA 409 the endothermic phenomena of gelatinization. The hydration process proposed was realized in the temperatures 35, 45, 55, 60 and 65°C for a period of 15 hours. At the level of significance of 95% the confidence sample presented the same behavior during the hydration, in such a way that with the increase in the temperature it was observed an increase in the water soaking rate. The essay at 65°C had a rush in the rice hulls, releasing solids to the water medium. The density and the axial rice dimension do not changed during the essay, while the volume was influenced by the increase of the water content, there was an swelling of 23,5 and 27,6% for BR-IRGA 409 and IRGA 417, respectively. Surprisingly, the radius was an exception. It was sensible to the temperature of 65°C, probably caused by the rupture of the grain shell that acts as a protecting cover. The images (MEV) identified, for instants larger than 2 hours of processing, for all the observed conditions, a modification on the structure of rice during the hydration process. As the hydration proceed, the previous intra molecular spaces present in non processed grain were filled probably ought to the gelatinization process. The evaluation of porosity (BET) of the grain during the immersion presented not conclusive results attributed to the non homogeneity of the grain geometry belonging to the same cultivar. The hydration kinetics was represented by empirical models. Among the mathematical models applied, the kinetic model of first order resulted in a poor quality of prediction. The proposed model by Weibull, however, showed the Best fit of the experimented results and presented the lower RMSE. The kinetic models of Peleg, Pilosof and the Singh & Kulshrestha were mathematically correlated. The constants adjusted showed the essays performed at 55°C efficient related to the processing period. For the hydration experiments performed at 65°C probably protein was denaturated, decreasing the initial water diffusion. In the generalizar the models was possible satisfactorily predict the main trends of the process (maximum deviation of 10%) without the need for parameter setting.

Keywords: Mathematical Modeling; Thermal analyze; Morphological Analysis; *Oryza Sativa L.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA FÍSICA DO GRÃO DE ARROZ.....	24
FIGURA 2 - SECÇÃO TRANSVERSAL DO ENDOSPERMA DO GRÃO DE ARROZ CRU (A) E PARBOILIZADO (B).....	27
FIGURA 3 - VARIEDADE IRGA 417 (A) E BR-IRGA 409 (B).....	46
FIGURA 4 – EQUIPAMENTO EMPREGADO NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
FIGURA 5 - DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ARROZ IRGA 417 (A) E BR-IRGA (409) (B)	55
FIGURA 6 - ANÁLISE DO GRÂNULO DE AMIDO DO ARROZ <i>IN NATURA</i> , ACONDICIONADO EM ESTUFA A 35°C E HIDRATADO A 35°C	58
FIGURA 7 - CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DO CULTIVAR BR-IRGA 409 (A) E IRGA 417 (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS TEMPERATURAS DE 35, 45, 55, 60 E 65°C	61
FIGURA 8 - ROMPIMENTO DA CASCA NAS CONDIÇÕES DE 65°C APÓS 10 HORAS DE PROCESSO PARA IRGA 417	64
FIGURA 9 - INFLUÊNCIA DA COMBINAÇÃO DE TEMPO E TEMPERATURA SOBRE A VARIAÇÃO DO VOLUME DO GRÃO BR-IRGA 409 (A) E IRGA 417 (B) NO PROCESSO DE IMERSÃO	66
FIGURA 10 - INFLUÊNCIA DA COMBINAÇÃO DE TEMPO E TEMPERATURA SOBRE A VARIAÇÃO DO RAIO DO CULTIVAR IRGA 417 (A) E BR-IRGA 409 (B) NO PROCESSO DE IMERSÃO	67
FIGURA 11 - VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA VARIEDADE IRGA 417 (A) E BR-IRGA 409 (B) DURANTE O PROCESSO DE IMERSÃO.....	69
FIGURA 12 - ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO ARROZ <i>IN NATURA</i> BR-IRGA 409 (A) E IRGA 417 (B).....	70
FIGURA 13 - MICROGRAFIAS DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO CULTIVAR BR-IRGA 409 AO LONGO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, AMPLICAÇÃO DE 2KX	71
FIGURA 14 - MICROGRAFIAS DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO CULTIVAR IRGA 417 AO LONGO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, AMPLICAÇÃO DE 2KX	72

FIGURA 15 - VALORES OBSERVADOS E ESTIMADOS PELO MODELO DE PELEG (A), DE PILOSOFF <i>et al.</i> (B) E DE SINGH E KULSHRESTHA (C)	77
FIGURA 16 - VALORES OBSERVADOS E ESTIMADOS PELO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM (A) E MODELO DE WEIBULL (B).....	78
FIGURA 17 - CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELOS MODELOS EMPÍRICOS	80
FIGURA 18 – RESÍDUOS GERADOS NA APLICAÇÃO DO MODELO DE WEIBULL.....	81
FIGURA 19 - SIMULAÇÃO DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG (AZUL), PILOSOFF <i>et al.</i> (VERMELHO), SINGH E KULSHRESTHA (VERDE), MODELO DE PRIMEIRA ORDEM (ROXO) E MODELO DE WEIBULL (CINZA) FRENTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	90
FIGURA 20 - ESQUEMATIZAÇÃO DOS DESVIOS DOS MODELOS GENERALIZADOS.....	92

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - LEVANTAMENTO MUNDIAL DA PRODUÇÃO DO GRÃO DE ARROZ DO ANO DE 2011 ATÉ 2013.....	21
TABELA 2 - LEVANTAMENTO DA SAFRA NACIONAL DE 2008/09 ATÉ 2012/13 DO ARROZ EM CASCA.....	22
TABELA 3 - LEVANTAMENTO DA SAFRA 2012/13 DO GRÃO DE ARROZ NAS REGIÕES BRASILEIRAS	22
TABELA 4 - LEVANTAMENTO DA SAFRA 2012/13 DO GRÃO DE ARROZ PARA OS ESTADOS DO SUL DO BRASIL.....	23
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DO GRÃO DE ARROZ INTEGRAL, POLIDO E PARBOILIZADO.....	25
TABELA 6 – PRINCIPAIS MODELOS EMPÍRICOS EMPREGADOS NA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS/SEMENTES.....	33
TABELA 7- MODELOS EMPÍRICOS ANTERIORMENTE ABORDADOS NA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS	35
TABELA 8 - APLICABILIDADE DE ANÁLISES TÉRMICAS EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS E QUÍMICOS.....	43
TABELA 9 - EQUIPAMENTOS E UTENSÍLIOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO	49
TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DO FENÔMENO DA GELATINIZAÇÃO POR DSC.....	57
TABELA 11 - GANHO DE UMIDADE AO LONGO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.....	60
TABELA 12 - DEPENDÊNCIA DA ABSORÇÃO DE UMIDADE PARA TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO	63
TABELA 13 - AVALIAÇÃO DA POROSIDADE DOS GRÃOS POR MÉTODO BET	74
TABELA 14 - AJUSTE DOS MODELOS EMPÍRICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO.....	76
TABELA 15 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO.....	82

TABELA 16 - COMPARAÇÃO DA UMIDADE DE EQUILÍBRIO ESTIMADA PELO MODELO DE PELEG E A OBTIDA EXPERIMENTALMENTE	84
TABELA 17 - PARÂMETROS DO MODELO DE PILOSOFF <i>et al.</i> EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	85
TABELA 18 - DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DO MODELO DE PILOSOFF <i>et al.</i> COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	85
TABELA 19 - PARÂMETROS DO MODELO DE SINGH E KULSHRESTHA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	86
TABELA 20 - DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DO MODELO DE SINGH E KULSHRESTHA COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	86
TABELA 21 – COEFICIENTE DO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	87
TABELA 22 - PARÂMETRO DO MODELO DE WEIBULL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	88
TABELA 23 - DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DO MODELO DE WEIBULL COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO	88
TABELA 24 -GENERALIZAÇÃO DOS MODELOS	89
TABELA 25 - QUALIDADE DE AJUSTE DOS MODELOS GENERALIZADOS	91
TABELA 26 - SÚMULA DOS DADOS OBTIDOS POR INTERMÉDIO DAS ANÁLISES TÉRMICAS	92
TABELA 27 - CONDENSAÇÃO DAS INFORMAÇÕES DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.....	93
TABELA 28 - DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS INFORMAÇÕES OBTIDAS POR MEIO DAS TÉCNICAS DE MEV E BET	93
TABELA 29 - RECOPILAÇÃO DA QUALIDADE DE AJUSTE DOS MODELOS EMPÍRICOS PARA AS CONDIÇÕES TESTADAS NA FAIXA DE 35 E 65°C..	94
TABELA 30 - RESUMO DOS COEFICIENTES EXTRAÍDOS DOS MODELOS EMPÍRICOS PARA ENSAIOS DE 35 A 65°C	95

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2	Coeficiente de determinação
U_t	Teor de água para um dado instante
U_0	Teor de água inicial
U_s	Teor de água de saturação
U_e	Teor de água de equilíbrio
C_1	Transferência de massa
C_2	Capacidade máxima de absorção de umidade
C_3	Capacidade de absorção de água
C_4	Tempo de absorção da quantidade média de umidade
C_5	Capacidade de absorção de água
C_6	Velocidade de absorção
k	Constante de hidratação
α	Parâmetro de escala (capacidade de absorção)
β	Parâmetro de forma (velocidade de absorção)
t	Tempo
A_w	Atividade de água
X_{bs}	Teor de umidade em base seca
X_{bu}	Teor de umidade em base úmida
ρ_{arroz}	Densidade do arroz
m	Massa
V	Volume
ΔH	Variação de entalpia
T_i	Temperatura de início
T_p	Temperatura de pico
T_f	Temperatura de fim
P	Erro médio relativo
SE	Desvio padrão
$RMSE$	Raiz quadrada média do erro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	18
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 O ARROZ E SEUS CULTIVARES	19
2.2 PRODUÇÕES EM ÂMBITO MUNDIAL, NACIONAL E REGIONAL	20
2.2.1 Produção do Arroz Parboilizado	23
2.3 ESTRUTURA, COMPOSIÇÃO E BENEFICIAMENTO DO ARROZ	23
2.4 PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO	26
2.4.1 Hidratação e Gelatinização	28
2.4.2 Secagem	30
2.4.3 Acabamento	30
2.5 ESTUDO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO A PARTIR DE MODELOS MATEMÁTICOS	31
2.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS ALIMENTOS	39
2.7 ANÁLISES TÉRMICAS EM ALIMENTOS	41
2.8 SÚMULA DAS PRINCIPAIS INFORMAÇÕES	43
3. MATERIAL E MÉTODOS	46
3.1 MATERIAL	46
3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO ARROZ	47
3.3 ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO	48
3.3.1 Equipamentos	48
3.3.2 Procedimento Experimental	49
3.3.3 Determinação do Teor de Umidade	50
3.3.4 Determinação da Densidade e Volume do Grão	50
3.3.5 Medida do Raio e Comprimento do Grão	50
3.3.6 Avaliação da Estrutura Morfológica do Grão	51
3.3.7 Avaliação da Porosidade e Área Superficial	51
3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO	52
3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	52

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS VARIEDADES	54
4.1.1 Degradação Térmica do Grão de Arroz.....	54
4.1.2 Avaliação do Evento Endotérmico.....	57
4.2 ENSAIOS DO PROCESSO DE IMERSÃO	60
4.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas de Hidratação.....	60
4.2.2 Características Proeminentes da Variação da Densidade e Volume	64
4.2.3 Variação das Dimensões do Grão.....	66
4.2.4 Avaliação da Variação Morfológica do Grão	69
4.2.5 Avaliação da Estrutura Porosa do Grão	74
4.2.6 Análise Estatística do Processo de Imersão	75
4.3 MODELAGEM EMPÍRICA APLICADA AO PROCESSO DE IMERSÃO	76
4.3.1 Qualidade de Ajuste e Predição dos Modelos.....	76
4.3.2. Análise dos Parâmetros dos Modelos	82
4.3.3 Modelos Generalizados para o Processo da Hidratação.....	89
4.4 SÍNTESE DOS RESULTADOS	92
5 CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

O grão de arroz é considerado, mundialmente, um dos principais cereais produzidos e consumidos. Estima-se que metade da população mundial consuma arroz diariamente. No Brasil, por exemplo, em conjunto com o feijão, representa o prato típico.

Em virtude da grande importância econômica e nutricional do arroz, estudos dedicados às suas diversas formas de beneficiamento são de relevância para garantir a qualidade do processo. Um dos processamentos do grão que vem ganhando espaço na preferência do consumidor, além do integral e polido, é o parboilizado. O processo de parboilização tem por particularidade melhorar significativamente as características físicas, químicas e nutricionais, resultante de transformações que ocorrem quando o grão é submetido à etapa de imersão.

É de interesse teórico e prático para a indústria de alimentos o estudo da cinética da absorção de umidade do arroz, de modo a otimizar as variáveis de processo e as propriedades do produto final; ou seja, domínio das informações que permitam identificar o comportamento ao longo do tempo. Todavia, embora seja reconhecida a importância tecnológica da hidratação para o processo de parboilização, pouca literatura é disponível.

A fim de obter a cinética de absorção, faz-se indispensável uma ferramenta ativa, capaz de analisar, interpretar, prever e simular a conduta do fenômeno de maneira mais próxima possível da realidade. A modelagem matemática é um importante instrumento para uso na engenharia de alimentos em seus processos de imersão, uma vez que permite compreender o comportamento de diferentes alimentos, prever resultados e gerar mecanismos de controle seguros para a qualidade do processo.

O emprego de modelos empíricos constitui excelente alternativa para a redução do tempo e do custo das análises laboratoriais, especialmente para aplicação rápida e precisa desses valores em projetos; dado que, equações empíricas são ajustadas a partir dos dados experimentais, dispensando a necessidade de abranger leis fundamentais dos fenômenos, tais como transferência de massa e calor; consequentemente, a solução do problema é

imediate. Apesar de serem classificados como simples, os modelos empíricos fornecem dados importantes sobre a qualidade do produto e do processo. Pesquisas realizadas anteriormente evidenciam caráter de eficiência na descrição do comportamento de produtos alimentícios durante a hidratação, como por exemplo: Sopade *et al.* (1992) com aplicação em milho ($R^2=0,989$); Abu-Ghannam *et al.* (1997) com feijão ($R^2=0,990$); Turhan *et al.* (2002) para grão de bico ($R^2=0,988$); Maskan (2002) com trigo ($R^2=0,979$); Botelho *et al.* (2010) para arroz ($R^2=0,982$); Quicazán *et al.* (2012) em soja ($R^2=0,996$) e Botelho *et al.* (2013) com milho ($R^2=0,985$).

Todavia, mesmo que os modelos matemáticos forneçam dados de extrema importância para garantir um alimento seguro e de qualidade, ainda é necessário monitorar os efeitos que a temperatura, umidade e tempo de processo provocam sobre a estrutura morfológica do grão de forma microscópica, visto que alterações físico-químicas ocorrem em paralelo à difusão de água nos produtos agrícolas, sendo observadas alterações na estrutura física. À vista disso, técnicas como MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e BET (Brunauer, Emmett e Teller) são capazes de fornecer informações que, além de caracterizar o material, podem auxiliar na compreensão dos fenômenos presentes, auxiliando na elaboração do projeto de equipamentos e na otimização de processo.

Além dos métodos MEV e BET, análises térmicas, como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Termogravimétrica (TGA) do mesmo modo fornecem resultados relevantes para compreensão das alterações que podem ocorrer no produto durante o processo de hidratação; dados que auxiliam na preparação das condições de processo, na elaboração de equipamentos e no controle de qualidade. O DSC, por exemplo, avalia qualitativamente e quantitativamente eventos térmicos que ocorrem na amostra, como a gelatinização. Para o arroz parboilizado o conhecimento antecipado da ocorrência da gelatinização determina a temperatura ótima de hidratação, bem como estima a energia necessária para ocorrência do fenômeno. O TGA, por sua vez, avalia mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição; identificando as melhores condições de aquecimento, a fim de garantir a integridade do grão no processo proposto.

Nesse contexto, este trabalho teve por objetivo o estudo térmico (TGA e DSC) do arroz *in natura* submetido ao processo de hidratação, além de avaliar as variações da estrutura morfológica (MEV e BET) dos cultivares ao longo do processo de imersão. Ademais, dados da transferência de umidade na etapa de hidratação na produção do arroz parboilizado foram analisados e ajustados a modelos empíricos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar o estudo cinético da etapa de hidratação do processo de parboilização por meio de modelos empíricos, avaliando as propriedades térmicas e morfológicas do arroz submetido ao processamento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a degradação térmica do produto *in natura* por Análise Termogravimétrica (TGA/DTG);
- Obter por meio da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a temperatura e entalpia de gelatinização das amostras;
- Lograr experimentalmente as curvas cinéticas de hidratação;
- Estudar a variação da estrutura morfológica do grão ao longo do processo de hidratação por meio das técnicas de MEV e BET;
- Explorar, selecionar, ajustar e generalizar modelos matemáticos empíricos aos dados experimentais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A presente revisão de literatura tem por finalidade sustentar a pesquisa científica, abordando temas referentes ao arroz e seus cultivares; produção em âmbito mundial, nacional e regional; estrutura, composição nutricional e formas de beneficiamento do grão; processo de parboilização; modelos matemáticos aplicados à hidratação; análise da estrutura morfológica e térmica dos alimentos.

2.1 O ARROZ E SEUS CULTIVARES

De acordo com Silva (1983), Pereira (2002), Champagne (2004), Kovach *et al.* (2007) e Fuller *et al.* (2010), o arroz é uma planta anual da família das gramíneas. É considerado um dos cultivares mais antigos do mundo, sendo impossível determinar com precisão a época em que o homem começou o cultivo. Os autores acreditam que o grão é originário da região oeste da África e sudeste da Ásia, havendo relatos de possíveis semeaduras há cerca de 5000 anos na China. Ainda concluem que é da China que a cultura expandiu para outras partes do mundo.

Na Europa, por exemplo, foi adentrado pelos árabes e aclimatado no final do Século XV e início do Século XVI, principalmente na região da Sicília e Espanha Oriental. Nesta época, o arroz era cozido em leite de amêndoas, em caldo de carne ou mesmo na água, além de ser açúcarado e aromatizado (FLANDRIN; MONTANARI, 1998; FULLER *et al.*, 2010).

No Brasil, foi introduzido no Século XVI pelos portugueses. Desde então, o grão obteve grande aceitabilidade que foi capaz de modificar a cultura alimentar da época; a população passou a ingeri-lo no lugar dos alimentos que eram comumente consumidos como fonte de carboidratos, tais como a batata-doce e o angu (SILVA, 1983; FLANDRIN; MONTANARI, 1998; PEREIRA, 2002; CARNEY, 2004; HAWTHORNE, 2010). Estima-se que o consumo no país por indivíduo é de 160,3g/dia (INSTITUTO BRASILEIRO DE

GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, 2013; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2013). É de domínio que o maior consumo está na forma de grão, representando 87% do mercado (BRONDANI *et al.*, 2006; WALTER *et al.*, 2008; HAWTHORNE, 2010).

Devido à importância histórica e cultural, o arroz é considerado uma das principais culturas do mundo. É ingrediente essencial da cesta básica da grande maioria da população mundial, sendo responsável por fornecer, aproximadamente, 715kcal per capita por dia, suprimindo 27% da necessidade de energia diária com carboidratos, 20% de proteínas e 3% de lipídeos (JENKINS *et al.*, 1988; KENNEDY *et al.*, 2002; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO, 2013).

De acordo com Silva (1983), Pereira (2002) e o Instituto Riograndense do Arroz - IRGA (2013) existe mais de 240.000 cultivares registrados, todos adaptados a condições de clima e características de solo específicas, além de diversas características de temperatura de gelatinização, textura, estabilidade, viscosidade e capacidade produtiva. No Brasil, Embrapa (2013), destaca a preferência pelo tipo agulha, com característica fina e coloração esbranquiçada. Porém, em outras regiões do mundo é encontrado em destaque o arroz vermelho, selvagem, preto, com aroma, japonês, entre outros.

Das variedades tipo agulha, destacam-se o cultivar IRGA 417 e BR-IRGA 409, lançados em 1995 e 1979 pelo Instituto Riograndense do Arroz (IRGA) e em conjunto com IRGA e EMBRAPA, respectivamente. As espécies são produzidas por plantio irrigado e consideradas cultivares do tipo moderno, por apresentarem alto teor de amilose (IRGA, 2013; EMBRAPA, 2013).

2.2 PRODUÇÕES EM ÂMBITO MUNDIAL, NACIONAL E REGIONAL

A produção mundial de arroz em 2013 teve expansão de 1,9%, passando de uma produção de 490.5 milhões de toneladas em 2012 para 499,7 milhões de toneladas (FAO, 2013).

A Tabela 1 apresenta dados da produção do grão do ano de 2011 até 2013. Os principais produtores e consumidores de arroz estão localizados no

sul do continente asiático e norte da Oceania, destacando China (41,71% do plantio mundial), Índia, Indonésia, Tailândia e Vietnã (DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA DOS ESTADOS UNIDOS – USDA, 2013).

TABELA 1 - LEVANTAMENTO MUNDIAL DA PRODUÇÃO DO GRÃO DE ARROZ DO ANO DE 2011 ATÉ 2013

Região	Países	2011 (milhões de toneladas)	2012 (milhões de toneladas)	2013 (milhões de toneladas)
África	Egito	5,7	6,5	6,8
	Congo	0,3	0,3	0,3
	Madagascar	4,3	4,6	4,4
Ásia	Bangladesh	50,8	50,6	51,2
	China	202,7	205,9	208,4
	Índia	158,0	156,3	159,0
	Indonésia	65,8	69,0	72,1
	Japão	10,5	10,7	10,6
	Mianmar	29,0	31,5	32,5
	Filipinas	17,0	18,0	18,9
	Tailândia	38,1	36,9	37,5
	Vietnã	42,3	43,7	43,5
América Latina	México	0,2	0,2	0,2
	Nicarágua	0,4	0,4	0,4
	Argentina	1,7	1,6	1,6
	<i>Brasil</i>	<i>13,6</i>	<i>11,6</i>	<i>11,9</i>
América do Norte, Europa e Oceania	Estados Unidos	8,4	9,0	8,6
	UE	3,2	3,2	2,9
	Austrália	0,7	0,9	1,1

FONTE: Adaptado de FAO (2013)

No Brasil (2,38% da produção mundial), o arroz apresenta grande importância social, econômica e política desde os tempos coloniais, alçando condição de maior produtor no hemisfério ocidental e indicado como nono maior produtor mundial (EMBRAPA, 2013). A área cultivada no país foi estimada em 2.399,6mil hectares para a safra 2013. Se comparado ao ocorrido no ano anterior, houve decréscimo de aproximadamente 1,5% (2.426,7 mil hectares), reflexo da instabilidade do clima. Contudo, outras razões são apresentadas, tais como: baixa rentabilidade da cultura; falta de incentivos; restrições ambientais ao plantio em áreas sensíveis e baixos preços praticados no mercado (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, 2013).

Na Tabela 2 é disponibilizado o balanço da produção do grão em território nacional desde a safra 20010/11 até 2012/13, além de avaliar outros parâmetros relevantes para a cultura. De acordo com o levantamento nacional de plantio, realizado pela Conab (2013), para safra 2012/13 foram produzidos 11,82 milhões de toneladas (produção 4% maior que a do ano passado, para uma área 0,3% menor). Além disso, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção brasileira de arroz deverá atingir 12,63 milhões de toneladas na safra de 2013/2014, alta de 6,9% referente a 2013.

TABELA 2 - LEVANTAMENTO DA SAFRA NACIONAL DE 2008/09 ATÉ 2012/13 DO ARROZ EM CASCA

Safra	Produção	Importação	Consumo	Exportação	ESTOQUE FINAL
2008/09	12.602,5	908,0	12.118,3	894,4	2.531,5
2009/10	11.660,9	1.044,8	12.152,5	627,4	2.457,3
2010/11	13.613,1	825,4	12.236,7	2.089,6	2.569,5
2011/12	11.599,5	900,0	12.100,0	1.300,0	1.669,0
2012/13	11.819,7	900,0	12.100,0	1.100,0	1.431,0

- Em 1.000 toneladas

FONTE: Adaptado de CONAB - Levantamento: 2013

Na Tabela 3 é apresentado o balanço da safra 2012/13 para as regiões do Brasil. A região Sul é nitidamente a maior produtora do grão, totalizando aproximadamente 77,75% do território nacional, enquanto a região sudeste é a de menor representatividade (1,18%).

TABELA 3 - LEVANTAMENTO DA SAFRA 2012/13 DO GRÃO DE ARROZ NAS REGIÕES BRASILEIRAS

Região (UF)	Área Plantada (em mil ha)	Produção (em mil t)	Percentual produtivo no Brasil (%)
NORTE	291,9	1.030,2	8,77
NORDESTE	588,2	747,3	5,94
CENTRO-OESTE	225,2	770,8	6,36
SUDESTE	44,6	138,5	1,18
SUL	1.249,7	9.132,9	77,75
BRASIL	2.399,6	11.819,7	100

FONTE: Adaptado de CONAB - Levantamento: 2013

Na Tabela 4 são quantificados os dados para a safra de 2012/13 para os estados do Sul. Os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul cultivaram em torno de 50% da área total de arroz, chegando a produzir 80% da safra nacional estimada. O Paraná não é considerado grande produtor, visto que no seu território de plantio destacam os cultivos de trigo, milho e soja.

TABELA 4 - LEVANTAMENTO DA SAFRA 2012/13 DO GRÃO DE ARROZ PARA OS ESTADOS DO SUL DO BRASIL

Estados do Sul	Área Plantada (em mil ha)	Produção (em mil t)	Percentual produtivo da região (%)
Paraná	33,0	174,6	1,91
Santa Catarina	150,1	1.024,9	11,22
Rio Grande do Sul	1.066,6	7.933,4	86,87

FONTE: Adaptado de CONAB - Levantamento: 2013

2.2.1 Produção do Arroz Parboilizado

Os principais países produtores de arroz parboilizado estão localizados na Ásia (Índia e Tailândia). No Brasil, as empresas beneficiadoras encontram-se, na maioria, nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ARROZ PARBOILIZADO - ABIAP, 2013). Em 1981 o produto representava apenas 4% do mercado brasileiro; já no ano de 2013, atingiu 25%. Atualmente, por ano, cerca de 1,5 milhões de toneladas de arroz em casca são beneficiadas pelo processo de parboilização no Brasil, sendo este índice significativo (ABIAP, 2013; EMBRAPA, 2013).

2.3 ESTRUTURA, COMPOSIÇÃO E BENEFICIAMENTO DO ARROZ

O grão de arroz, Figura 1, é constituído de cariopse e casca. A casca, camada protetora do grão, é composta por pálea e lema, totalizando aproximadamente 20% do peso do grão, rico em fibras. A cariopse é

organizada em camadas, sendo as externas conhecidas por pericarpo, tegumento e camada de aleurona, representando 5 a 8% do arroz integral. O gérmen (2-3% do arroz) está situado no lado ventral na base do grão, rico em lipídios e proteínas. A parte do grão de maior representatividade é o endosperma, de 89 a 94% do arroz integral, rico em grânulos de amido (MARSHALL; WADSWORTH, 1994; PEREIRA, 2002; CHAMPAGNE, 2004; ABBAS *et al.*, 2011). Segundo Elias (2003), quando o amido é a substância de reserva predominante, o grão é denominado amiláceo.

De acordo com Franco (1995), Haralampu (2000), Rodrigues (2008) e o Sindicato da Indústria de Arroz no Estado de Santa Catarina - SINDARROZ-SC (2013) dentre os sais minerais que se destacam no arroz, tem-se: cálcio, fósforo, ferro, sódio e potássio. Entre as vitaminas: tiamina (B_1), riboflavina (B_2) e niacina (PP). No grão de arroz vitaminas e minerais estão localizados em maiores concentrações nas camadas externas do alimento.

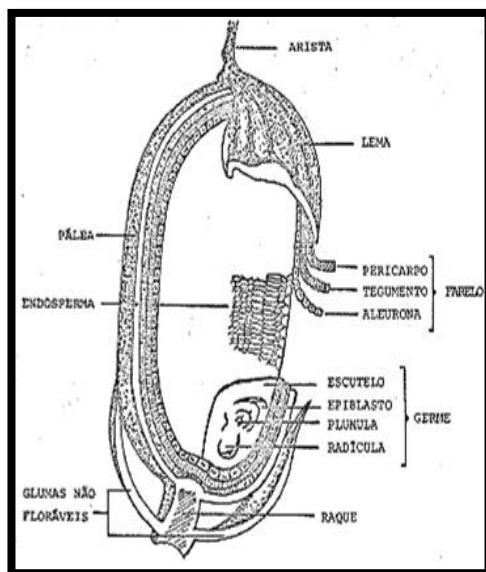


FIGURA 1 - ESTRUTURA FÍSICA DO GRÃO DE ARROZ
 FONTE: Adaptado de Martinez (1984)

Vue e Waring (1998), Zhou *et al.* (2002), Yadav e Jindal (2007) e Pascual (2010) relatam que a composição do grão e suas frações estão sujeitas à diferenças dos cultivares, variações ambientais, manejo,

armazenamento e processamento, produzindo arrozes com atributos nutricionais diversos.

Os diferentes processos de beneficiamento pelos quais o grão de arroz pode ser submetido (retirada da casca, polimento ou parboilização) causam variações nas distintas concentrações nutricionais de minerais e vitaminas (STORCK *et al.*, 2005; FULLER *et al.*, 2010). Na Tabela 5 são apresentadas as composições dos três tipos de arroz mais consumidos no Brasil.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DO GRÃO DE ARROZ INTEGRAL, POLIDO E PARBOILIZADO

Componente	Integral		Polido		Parboilizado	
	Cru	Cozido	Cru	Cozido	Cru	Cozido
Água (%)	12,0	70,3	12,0	72,6	10,3	73,4
Proteína (%)	7,5	2,5	6,7	2,0	7,4	2,1
Gordura (%)	1,9	0,6	0,4	0,1	0,3	0,1
Carboidrato (g)	77,4	25,5	80,4	24,2	81,3	23,3
Fibra (g)	0,9	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1
Cinza (g)	1,2	1,1	0,5	1,1	0,7	1,1
Cálcio (mg)	32	12	24	10	60	19
Fósforo (mg)	221	73	94	28	200	57
Potássio (mg)	214	70	92	28	150	43
Tiamina (mg)	0,34	0,009	0,07	0,02	0,44	0,11
Riboflavina (mg)	0,05	0,002	0,03	0,01	0,045	0,01
Niacina (mg)	4,7	1,4	1,6	0,4	3,5	1,2

Fonte: Adaptado de Champagne (2004); Zhou *et al.* (2004) e Storck *et al.* (2005)

Segundo a legislação brasileira, arroz integral é o grão desprovido de casca que mantém de forma intacta o germe e as camadas interna e externa do grão (BRASIL, 1988). O grão integral apresenta grande vantagem perante as demais formas de beneficiamento, proporcionando os maiores índices nutricionais em fibra e matéria mineral (KENNEDY *et al.*, 2002; MONKS *et al.*, 2013).

O arroz polido, contudo, tipo mais consumido no Brasil (cerca de 80% da preferência dos consumidores), visa à remoção do germe, da camada externa e da maior parte da camada interna do tegumento a fim de conferir à superfície do grão melhor aparência (BRASIL, 1988; HEINEMANN *et al.*, 2005; PASCUAL, 2010), restando apenas o endosperma. Por conseguinte, o grão possui basicamente amido, sendo praticamente isento de minerais e vitaminas (FERREIRA, 2003; ABBAS *et al.*, 2011).

O processo de parboilização, todavia, tem princípio na etapa de hidratação dos grânulos de amido por imersão em água aquecida, rompendo as ligações de hidrogênio entre a amilose e a amilopectina, proporcionando absorção de água de maneira uniforme e irreversível pelo grão. Em paralelo a absorção, ocorre a gelatinização, aferindo ao produto maior valor agregado por torná-lo naturalmente mais nutritivo e com características físicas melhoradas quando comparado com o polido e integral (ALI; PANDYA, 1974; MCKEVITH, 2004; DEMONT *et al.*, 2012).

2.4 PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO

A palavra “parboilizado” deriva da expressão em inglês “parboiled”, transmitindo ideia de cozimento (MARTINEZ, 1984; AMATO; FILHO, 1991; FERREIRA, 2003; PASCUAL *et al.*, 2013). Dados sobre a origem deste beneficiamento confirmam a primeira utilização na Índia e alguns países da África Equatorial, com o intuito de facilitar o descascamento dos grãos. Entretanto, alterações químicas, físicas, físico-químicas, bioquímicas, estruturais e sensoriais provocadas no grão só foram consideradas importantes na década de 40 com o início da escala industrial nos Estados Unidos, Itália e Guiana Britânica (ALI; PANDYA, 1974; MCKEVITH, 2004; DEMONT *et al.*, 2012). No Brasil, teve início no começo da década de 50, com a instalação de uma planta no Rio Grande do Sul e posteriormente em Santa Catarina (AMATO; FILHO, 1991; ABIAP, 2013).

Na Figura 2 é possível identificar as seções transversais do arroz cru e parboilizado. Na estrutura do grão integral observa-se um sistema particulado com espaços, preenchidos por ar e umidade, característica que facilita a ruptura, rachaduras e fissuras do grão durante o transporte e beneficiamento. A fim de eliminar tais efeitos e proporcionar maior rendimento industrial as empresas submetem o grão à etapa de hidratação para ocorrência da gelatinização, de modo a preencher todos os espaços vazios (ALI; PANDYA, 1974; STORCK *et al.*, 2005; DEMONT *et al.*, 2012). Genkawa *et al.* (2011) ao estudarem as características de fissuras do arroz parboilizado e do arroz

integral, concluíram que o tratamento hidrotérmico permitiu a restauração de todas as fissuras.

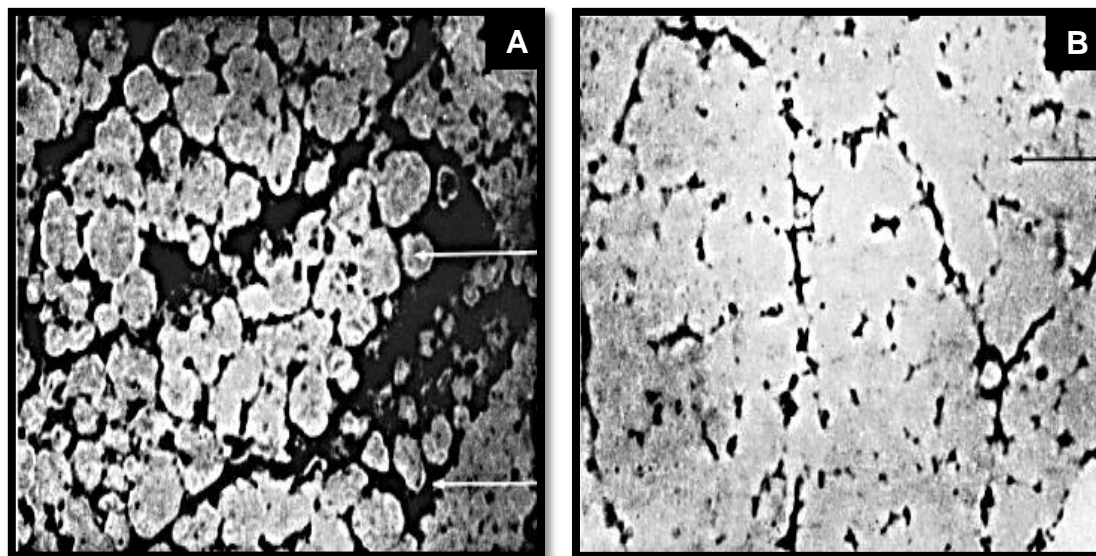


FIGURA 2 - SECÇÃO TRANSVERSAL DO ENDOSPERMA DO GRÃO DE ARROZ CRU (A) E PARBOILIZADO (B)
FONTE: Adaptado de Ali e Pandya (1974)

De acordo com Amato e Filho (1991), Bhattacharya (1995), Carvalho (1998), Igathinathane *et al.* (2005), Dors *et al.* (2009) e Demont *et al.* (2012), a parboilização confere inúmeras vantagens econômicas além da eliminação de fissuras e rachaduras, tais como: diminuição de grãos quebrados; descascamento facilitado; maior resistência a insetos e microrganismos; textura após cozimento mais firme; menor lixiviação durante a cozedura; maior retenção dos nutrientes (vitaminas e minerais); facilidade de digestão; menor absorção de gordura ao cozinhar e inativação de enzimas lipolíticas presentes no óleo e no farelo.

Tendo em vista o custo-benefício do processo da parboilização, o método pode ser empregado a qualquer variedade. Contudo, cada cultivar exibirá um fator preponderante na caracterização de seu comportamento durante a imersão, ou seja, distinção de tempo e temperatura de processo; resultado da composição centesimal do grão (ROCHA, 1998; CASTRO *et al.*, 1999; DENARDIN; SILVA, 2009). De acordo com Denardin e Silva (2009) e

EMBRAPA (2013) o processo de hidratação é influenciado pela composição das frações do amido (amilose e amilopectina). A amilose, por exemplo, por apresentar estrutura densa e linear, proporciona uma resistência à absorção da água inicial, além de influir na temperatura de gelatinização - a presença na estrutura do amido reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas (amilopectina) e a energia necessária para iniciar o fenômeno.

Em vista disso, qualquer cultivar destinado ao processo de parboilização é submetido à etapa de hidratação (a fim de oferecer condição ideal de gelatinização), seguido pela secagem e, se necessário, o acabamento final. O arroz parboilizado pode, então, ser consumido na forma integral ou polido.

2.4.1 Hidratação e Gelatinização

Segundo Martinez (1984), Elias *et al.* (1996) e Dors *et al.* (2011) o arroz em casca é um material higroscópico, característica que proporciona o intumescimento do grão, evento necessário para gelatinização.

Assim sendo, parboilização é o processo pelo qual o grão de arroz, ainda em casca, é submetido a um procedimento hidrotérmico em água potável aquecida, sem qualquer agente químico, no qual ocorrerá a gelatinização e retrogradação do amido, adequando propriedades físicas, químicas e nutricionais. A água quente enfraquece as ligações moleculares dos grânulos de amido (amilose e amilopectina), facilitando a absorção de água, além de evitar a formação de substâncias pútridas e ocorrência de fermentações (BRASIL, 1988; ROCHA, 1998; SILVA, 2003; PASCUAL *et al.*, 2013).

Bhattacharya (1995), Rocha (1998) e Botelho *et al.* (2010) enfatizam que, em baixas temperaturas a hidratação é muito lenta, proporcionando ação microbiana. Contudo, temperaturas superiores a 75°C, podem promover o rompimento da casca, situação totalmente indesejável, por permitir a migração de sólidos solúveis para a água e promover o amolecimento do produto.

A temperatura ideal de processo pode variar de 35°C a 65°C, dependendo do cultivar (SILVA, 2003; BELLO *et al.*, 2007). É recomendado às

indústrias evitar a mistura de variedades no processo de parboilização, para não ocorrer distinção significativa no comportamento hidrotérmico (ELIAS *et al.*, 2001; SILVA, 2003; ABIAP, 2013). Pesquisas concretizadas anteriormente apontam distintas temperaturas de gelatinização para diversificadas variedades de arroz analisadas, como no trabalho de Ellepola e Ma (2006) com arroz Basmati (70,6°C), Han e Lim (2009) com arroz integral (76°C), Witek *et al.* (2010) com arroz IR64 (51,6°C), Bello *et al.* (2007) quando estudaram arroz da variedade longo (59,54°C) e Briffaz *et al.* (2013) ao estudarem Chil-bo (67,9°C).

Durante a hidratação (de 4 a 6 horas utilizados pela indústria ou até o grão atingir umidade ideal de ocorrência da gelatinização, 30% $X_{b.u.}$), a água se adere na superfície da casca; posteriormente, penetra nos microporos para, enfim, atingir o interior do grão de arroz. Parte das moléculas de água é absorvida pelos grânulos do amido, enquanto outras ocupam os espaços vazios, acarretando conseqüentemente no aumento do volume. A difusão de água para o interior do arroz é regulada pelo gradiente entre a pressão da água de hidratação e a absorvida pelo grão (MARTINEZ, 1984; TAVARES *et al.*, 1998; FAGUNDES, 2010).

Na hidratação, os nutrientes do pericarpo são parcialmente difundidos para a cariopse do grão, tais como minerais (cálcio, fósforo, magnésio e ferro) e vitaminas do complexo B. Todavia, é em consequência da gelatinização e retrogradação do amido que se tem a retenção das concentrações de nutrientes (DENARDIN *et al.*, 2004; HEINEMANN *et al.*, 2005; STORCK *et al.*, 2005; PESSOA, 2009; ABBAS *et al.*, 2011; MANTA, 2012). Logo, a segunda etapa do processo, segundo Elias *et al.* (2005) e Pascual *et al.* (2013) é a gelatinização (fusão da estrutura do amido), que ocorre em paralelo à hidratação. O fenômeno é acelerado e realizado nas empresas pelo emprego de alta pressão e vapor, submetendo o arroz à autoclavagem. A relação entre tempo e pressão dependerá do cultivar utilizado. Normalmente, emprega-se de 8 a 10bar durante 15 minutos.

A gelatinização ocorre pela energia térmica introduzida no sistema, que enfraquece as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e de amilopectina; a estrutura enfraquece e a água começa a penetrar os grânulos. A umidade vai difundindo no arroz e se ligando às moléculas constituintes do amido, que contêm inúmeros grupos -OH, que facilmente estabelecem

ligações hidrogênio-água (AMATO; FILHO, 1991; CARVALHO, 1998; PASCUAL, 2010). A temperatura a que isto ocorre depende da origem do amido e chama-se temperatura de gelatinização (DORS *et al.*, 2009).

Atingida a condição ótima de gelatinização, ocorre um colapso da estrutura granular. Quando o grão é deixado arrefecer, ocorre um realinhamento dos polímeros, particularmente, da amilose, observando aumento de rigidez. A este fenômeno chama-se retrogradação, quando é possível observar, nitidamente, o preenchimento de rachaduras e fissuras presentes na superfície do alimento (SILVA, 2003; BOTELHO *et al.* 2010).

2.4.2 Secagem

Após a etapa de hidratação/gelatinização, o arroz apresenta elevado teor de umidade, variando de 30 a 35%. Desta forma, antes do armazenamento e/ou beneficiamento o arroz deve ser seco até umidade máxima de 13%. Após seco, o arroz será descascado, polido opcionalmente e selecionado (ALI; PANDYA, 1974; BRASIL, 1988; AMATO; FILHO, 1991; ABIAP, 2013).

2.4.3 Acabamento

O arroz parboilizado, devido ao processo, é facilmente descascado. Sem a casca, é considerado arroz integral, expondo coloração amarelada em virtude da pigmentação da casca. Contudo, os consumidores brasileiros preferem o arroz parboilizado claro, com características próximas ao arroz polido comum, assim sendo, as indústrias empregam o polimento ao arroz parboilizado (ROCHA, 1998; ABIAP, 2013; IRGA, 2013). Além do polimento físico, empregam técnicas que consistem na adição de bissulfito de sódio em água, concentração de 0,1 a 0,6%, proporcionando maior clareamento do grão. Outros branqueadores são utilizados, como dióxido de enxofre e solução

neutra ou alcalina de permanganato de potássio (MARTINEZ, 1984; BHATTACHARYA, 1995; ABIAP, 2013).

2.5 ESTUDO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO A PARTIR DE MODELOS MATEMÁTICOS

O processo de hidratação é compreendido como um evento físico relacionado diretamente com as características de permeabilidade do envoltório do grão (casca), temperatura da água e as propriedades dos coloides constituintes do alimento. Porém, sua distribuição no grão é regulada pelo potencial celular, ocorrendo tanto por difusão como por capilaridade, sempre no sentido do maior para o menor potencial hídrico (SINGH; KULSHRESTHA, 1987; BELLO *et al.*, 2004; BRAGA *et al.*, 2012).

Por ser um evento importante para o processamento de produtos alimentícios, como arroz parboilizado e produção de grãos enlatados (milho e ervilha), a fim de reduzir o tempo de cozimento e melhorar de forma significativa a qualidade sensorial do produto final, faz-se necessário monitorar alterações resultantes do processo, como expansão dos grãos, efeito do tempo e temperatura, transferência de massa, caracterização da qualidade fisiológica do grão e capacidade germinativa (BECKERT *et al.*, 2000; AHROMRIT *et al.*, 2006; ROCA *et al.*, 2008; COUTINHO *et al.*, 2010).

Pesquisadores do mundo todo interessados na importância e vantagens da hidratação, realizam investigações em diversos produtos alimentares. Dentre estes, pode-se destacar: Verma e Prasad (1999) e Marques *et al.* (2014) com milho, Chiang e Yeh (2002), Thakur e Gupta (2006) e Shittu *et al.* (2012) com arroz, Coutinho *et al.* (2005), Nicolin *et al.* (2011) e Nicolin *et al.* (2014) com soja, Gowen *et al.* (2007a,b), Ferraz (2008) e Omoto *et al.* (2009) com ervilha, Jideani e Mpotokwana (2009) e Braga *et al.* (2012) com sementes. Os dados coletados são de grande valia para modelagem e caracterização das condições de hidratação, além de predizer o caminho de absorção em função do tempo e da temperatura de maior rendimento (TAIWO *et al.*, 1998; MASKAN, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Os resultados de eficiência, rendimento, variações químicas e físicas do grão, transferência de massa e calor, entre outros, são extraídos através de uma ferramenta matemática vastamente explorada nesta área, capaz de ajustar os dados experimentais, caracterizar, interpretar e apresentar um perfil de comportamento ao longo do evento. Tal instrumento é baseado nos modelos matemáticos (empíricos ou teóricos), observa Tijssens *et al.* (2001), Maskan (2002), Resio *et al.* (2006) e Bello *et al.* (2010).

De acordo com Valentas *et al.* (1997) e Shanthilal e Anandharamakrishnan (2013) a modelagem matemática baseada em resoluções empíricas é considerada um importante instrumento para processos de imersão, pois permite compreender o comportamento dos alimentos, prever resultados e auxiliar na qualidade cinética do processo de forma simples. Tijssens *et al.* (2001) e Botelho *et al.* (2010) apontam que, o fato de nem todos os acontecimentos relacionados a atributos de cor, tamanho, concentração, atividade enzimática, sabor, conteúdo de umidade, textura, aspectos microbiológicos, dentre outros, serem bem compreendidos no decorrer dos processos, os modelos empíricos, desta forma, são de grande valia e aplicação, uma vez que, não se baseiam em fundamentação teórica.

Na Tabela 6 são apresentados exemplos dos principais modelos empíricos e suas equações matemáticas ao processo de imersão. Tal que, U_t , U_0 , U_s refere à umidade a dado intervalo de tempo, umidade inicial e umidade de saturação, respectivamente; t retoma ao tempo de processo.

Dentre os modelos empíricos aplicados ao fenômeno da hidratação em produtos alimentícios se destaca o modelo proposto por Peleg no ano de 1988. Peleg propôs uma equação não exponencial para a descrição da absorção da água em grãos e cereais. Este modelo foi aplicado pela primeira vez a fim de descrever a sorção de umidade em arroz e leite em pó, alcançando coeficientes de correlação da ordem de 0,95 a 0,99 (PELEG, 1988). O maior benefício da utilidade deste modelo é a simplicidade, além da vantagem do ganho de tempo em prever a cinética de sorção de água, possibilitando o cálculo do teor de umidade de equilíbrio (PELEG, 1988; SOPADE *et al.*, 1992; TURHAN *et al.*, 2002; GOWEN *et al.*, 2007a,b; SOPADE *et al.*, 2007).

TABELA 6 – PRINCIPAIS MODELOS EMPÍRICOS EMPREGADOS NA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS/SEMENTES

Modelo	Equação Matemática	Constantes
Peleg (1988)	$U_t = U_0 + \frac{t}{(C_1 + C_2 t)}$	C ₁ : transferência de massa; C ₂ : capacidade máxima de absorção de umidade.
Pilosof, Boquet e Batholomai (1985)	$U_t = U_0 + \frac{C_3 t}{C_4 + t}$	C ₃ : capacidade de absorção de água; C ₄ : tempo necessário para absorver a metade da quantidade máxima.
Singh e Kulshrestha (1987)	$U_t = U_0 + \frac{C_5 C_6 t}{C_6 t + 1}$	C ₅ : capacidade de absorção de água; C ₆ : velocidade de absorção.
Modelo cinético de 1ª ordem	$U_t = U_s + (U_0 - U_s)e^{(-kt)}$	k: constante de hidratação.
Modelo de distribuição de Weibull	$U_t = \left(e^{\left(-\frac{t}{\beta} \right)^\alpha} \right) (U_0 - U_s) + U_s$	β: parâmetro de escala; define a velocidade do processo de absorção de umidade; α: parâmetro de forma; índice de comportamento (absorção).

Pilosof *et al.* (1985) e Singh e Kulshrestha (1987) igualmente propuseram uma equação não exponencial para descrever a cinética de absorção de umidade em proteínas de origem animal/vegetal e, materiais ricos em amido (soja e guandu), respectivamente. Assim como o modelo de Peleg, as equações apresentam grande qualidade de representação dos dados, $R^2 > 0,95$ (PILOSOF *et al.*, 1985; SINGH; KULSHRESTHA, 1987).

Abu-Ghannam e McKenna (1997), Machado *et al.* (1999) Krokida e Marinos-Kouris (2003) e Gowen *et al.* (2007b), Kashaninejad *et al.* (2009) e Ghafoor *et al.* (2014), entretanto, optaram por utilizar o modelo cinético de primeira ordem a fim de representar a cinética de absorção de seus experimentos. Este é um modelo de três parâmetros, associado à umidade em um dado instante, umidade de saturação e umidade inicial.

Cunha *et al.* (1998) e Mahmoudi e Sepahdar (2013), todavia, selecionaram o modelo de Weibull para o ajuste dos dados da hidratação testada. A equação matemática proposta por Weibull representa a distribuição da resistência da ruptura dos materiais e é usado para descrever o comportamento do sistema ou eventos que tem algum grau de variabilidade. Foi originalmente desenvolvido em 1939 por W. Weibull (WEIBULL, 1939).

A Tabela 7 expõe exemplos de trabalhos já realizados, nos quais, os autores, aplicaram modelos empíricos para descrição da cinética de absorção de umidade de seus produtos alimentícios, incluindo trabalhos com arroz e arroz parboilizado. A Tabela classifica os trabalhos pela ordem dos modelos de Peleg (1988), Modelo cinético de 1ª ordem, Modelo de distribuição de Weibull, Singh e Kulshrestha (1987) e Pilosof, Boquet e Batholomai (1985).

TABELA 7- MODELOS EMPÍRICOS ANTERIORMENTE ABORDADOS NA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS

Trabalho	Ano	Temperatura (°C)	Tempo de Hidratação (h)	Alimento	Parâmetros do Modelo	R ² médio (%)	Demais análises do modelo
MODELO DE PELEG							
Sopade <i>et al.</i>	1992	10, 30, 50	12	Sorgo	C ₁ =7,78; 6,94; 3,68 (10 ⁻³ %h ⁻¹) C ₂ =1,15; 1,02; 1,05 (10 ⁻²)	99,54	¹ RMSD=1,343
Abu-Ghannam e McKenna	1997	20, 30, 40, 60	13	Feijão	*C ₁ =41,1; 9,60; 5,00; 3,20 (10 ⁻³) *C ₂ =3,50; 6,20; 8,20; 8,90 (10 ⁻³)	98,75	-
Maskan	2002	20, 30, 50, 70	5	Trigo	C ₁ =2,003; 1,941; 1,514; 0,979 (%min ⁻¹) C ₂ =0,029; 0,019; 0,14; 0,008 (% ⁻¹)	99,00	-
Turhan <i>et al.</i>	2002	30, 40, 60, 80, 100	12	Grão de Bico	C ₁ =11,8; 4,44; 3,38; 1,83; 1,66; 1,35; 0,95 (10 ³ %h ⁻¹) C ₂ =7,51; 8,09; 8,24; 8,22; 8,47; 8,71; 9,24 (10 ³ % ⁻¹)	99,46	-
Resio <i>et al.</i>	2006	30, 40, 50, 60	3	Amaranto	*C ₁ =50,8; 35,8; 26,3; 21,3 *C ₂ =1,87; 1,40; 1,33; 1,17	99,25	-
Wardhani <i>et al.</i>	2008	30, 50, 60, 85	9	Soja	C ₁ =0,03; 0,018; 0,005; 0,002 (%h ⁻¹) C ₂ =0,019; 0,021; 0,02; 0,019 (% ⁻¹)	99,70	² F=1393,4; 1155,7; 5299,1; 6546,7
Jideani e Mpotokwana	2009	25, 50, 75, 100	24	Amendoim Bambara	C ₁ =1,27.10 ⁻¹ ; 2,76.10 ⁻² ; 1,05.10 ⁻² ; 6,00.10 ⁻³ (%h ⁻¹) C ₂ =4,9; 6,9; 7,1; 3,7 (10 ⁻³ % ⁻¹)	99,56	³ E=0,191
Continua							

¹ RMSD: Raiz quadrada média do desvio;² F: Teste de Fisher;³ E: Módulo do desvio percentual médio relativo.

TABELA 7- MODELOS EMPÍRICOS ANTERIORMENTE ABORDADOS NA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS

Trabalho	Ano	Temperatura (°C)	Tempo de Hidratação (h)	Alimento Hidratado	Parâmetros do Modelo	R ² (%) Médio Obtido	Demais análises do modelo
MODELO DE PELEG							
Botelho <i>et al.</i>	2010	35, 45, 55, 75	10	Arroz Parboilizado	C ₁ =0,203; 0,115; 0,068; 0,011 (100h kg _{ms} .kg ⁻¹ _a) C ₂ =0,0198; 0,0133; 0,0106; 0,0101 (100 kg _{ms} .kg ⁻¹ _a)	98,13	⁴ \overline{SE} =2,32
Kashiri <i>et al.</i>	2010	20, 30, 40, 50	10	Sorgo	C ₁ =6,56; 3,87; 2,18; 0,95 (%h ⁻¹) C ₂ =2,26; 2,19; 2,14; 2,06 (% ⁻¹)	99,88	-
Fracasso	2011	25, 35, 45, 55, 65	31	Soja	*C ₁ =102,5; 69,714; 41,185; 16,996; 18,469 *C ₂ =0,66; 0,5960,648; 0,716; 0,675	99,60	⁵ $\sum \Phi^2$ =0,01811
Perez <i>et al.</i>	2011	25, 35, 45, 55	1h15min	Arroz	C ₁ =0,184; 0,0808; 0,063; 0,098 (%min ⁻¹) C ₂ =0,028; 0,03; 0,031; 0,029 (% ⁻¹)	-	\overline{RMSE} =1,44
Quicazán <i>et al.</i>	2012	20, 40, 80	10	Soja	C ₁ =0,012; 0,005; 0,009 (100h kg.kg ⁻¹) C ₂ =0,0067; 0,0067; 0,0064 (100 kg.kg ⁻¹)	99,77	-
Botelho <i>et al.</i>	2013	40, 50, 60, 70	12	Milho	C ₁ =0,098; 0,065; 0,046; 0,036 (100h kg.kg ⁻¹) C ₂ =0,017; 0,016; 0,016; 0,016 (100 kg.kg ⁻¹)	99,62	\overline{SE} =1,194

Continua

⁴ SE: Estimativa do desvio/erro padrão;⁵ Φ^2 : Desvio quadrático médio.

TABELA 7- MODELOS EMPÍRICOS ANTERIORMENTE ABORDADOS NA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS

Trabalho	Ano	Temperatura (°C)	Tempo de Hidratação (h)	Alimento Hidratado	Parâmetros do Modelo	R ² (%) Médio Obtido	Demais análises do modelo
MODELO DE PRIMEIRA ORDEM							
Kashaninejad <i>et al</i>	2007	25, 30, 40, 50, 60, 70	1	Arroz	*k=0,09; 0,152; 0,1860; 0,192; 0,272; 0,243	92,66	⁶ MSE=0,00785
Gowen <i>et al</i>	2007	25, 35, 40, 50	24	Grão de Bico	k.10 ⁻² =1,1; 1,2; 2,2; 2,5 (min ⁻¹)	99,00	-
Yadav e Jindal	2007	Água fervida	2	Arroz	*k.10 ⁻² =3,013	99,70	RMSE=13,92
Gowen <i>et al</i>	2007	35, 50	24	Soja	k.10 ⁻³ =8,1; 15,2 (min ⁻¹)	-	⁷ EP=3.26
Prasad <i>et al.</i>	2010	40, 50, 60	20	Grão de bico	k=1,93; 2,99; 3,61 (h ⁻¹)	99,23	⁶ RMSE=2,95
Ghafoor <i>et al</i>	2014	16	4	Feijão	*k.10 ⁻⁵ = 7,70	99,30	RMSE=0,03
MODELO DE WEIBULL							
Marabi <i>et al</i>	2003	85	0,05	Cenoura desidratada	α=0,686 β=não informado	98,60	-
Prasad <i>et al.</i>	2010	40, 50, 60	20	Grão de bico	α=0,931; 0,951; 0,964 β=0,506; 0,329; 0,273 (h)	99,27	⁶ RMSE=2,42
Ghafoor <i>et al</i>	2014	16	4	Feijão	*α=12719,87 *β=1,13	99,40	RMSE=0,03

Continua

⁶ MSE: Média do quadrado residual;⁷ EP: Erro padrão.

TABELA 7- MODELOS EMPÍRICOS ANTERIORMENTE ABORDADOS NA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS

							Conclusão
Trabalho	Ano	Temperatura (°C)	Tempo de Hidratação (h)	Alimento Hidratado	Parâmentos do Modelo	R ² (%) Médio Obtido	Demais análises do modelo
MODELO DE SINGH E KULSHRESTHA							
Omoto	2006	20, 30, 40, 50, 60	3	Ervilha	⁸ K _{Es} .10 ⁻³ =14,50; 21,30; 38; 60; 40,80; 51,00 (min ⁻¹)	97,50	⁹ ΣX ² =28,33 (10 ⁻³ g ² /mL ²)
Sopade <i>et al</i>	2007	30	300	Concentrado de proteína do soro do leite	*C ₅ = 43.92 *C ₆ = 0,03	99,82	RMSD= 1
MODELO DE PILOSOF <i>et al</i>							
Sopade <i>et al</i>	2007	30	300	Amido de trigo	*C ₃ =35,75 *C ₄ =48,66	98,64	RMSD= 2
Górnicki <i>et al</i>	2013	20	6	Maça seca	*C ₃ =29,10 *C ₄ =0.506	98,68	¹⁰ ϕ ² = 0,970836

*não apresentou unidade.

⁸ K_{ES}: Parâmetro de ajuste do modelo;

⁹ X²=resíduos quadráticos;

¹⁰ φ²=redução do chi-quadrado.

2.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS ALIMENTOS

Para que ocorra a transferência de umidade em grãos é necessário, basicamente, que exista uma força motriz, ou seja, um gradiente de concentração de água entre a superfície e o interior do produto. Todavia, alterações físico-químicas ocorrem em paralelo à absorção de água nos produtos agrícolas, sendo observadas alterações na estrutura física (BROOKER *et al.*, 1992; BOTELHO *et al.*, 2010).

Conhecer microscopicamente a estrutura morfológica do produto a ser hidratado é de relevância, uma vez que permitirá obter considerações quanto à organização e disposição dos poros. O domínio da porosidade de um material particulado se caracteriza pela quantidade de espaços vazios existentes no seu volume total (CHESSON *et al.*, 1997; PADILLA, 2012; BEZERRA *et al.*, 2013).

Segundo Juszczak *et al.* (2002) e Webb (2014) a porosidade do produto também tem grande efeito nas propriedades mecânicas do material, tais como: resistência, dureza e deformação; propriedades físico-químicas; influência nas características de dissolução e capacidade de retenção de água e; propriedades de transporte.

Trabalhos como de Zhou *et al.* (2007), Ghasemi *et al.* (2009) e Witek *et al.* (2010) relataram que, durante o cozimento do arroz houve uma mudança perceptível na microestrutura dos grãos, principalmente quando fixou a gelatinização e o cozimento completo do grão. Os autores ainda afirmaram que a porosidade do produto diminuiu linearmente com o avanço do processo de cozedura, visualizando nitidamente uma estrutura uniforme, não havendo ocorrência de espaços intermoleculares.

Para que resultados desta qualidade sejam obtidos é necessário que métodos como BET (Brunauer, Emmett e Teller) sejam aplicados com a capacidade de proporcionar respostas quanto à estrutura porosa do alimento (área superficial, volume, tamanho, distribuição e geometria do poro), possibilitando conclusões proeminentes (SANTANA *et al.*, 2012).

O método de BET é baseado na determinação das isotermas de adsorção e dessorção das moléculas de nitrogênio ou um gás não reativo, a partir de uma monocamada do gás adsorvido na superfície externa e nos poros

das partículas (RARICK *et al.*, 1996; SANTOS *et al.*, 2010; SCHWANKE *et al.*, 2010; SCROCCARO *et al.*, 2012;). O fundamento da técnica tira proveito da capacidade de adsorção e dessorção que algumas substâncias gasosas sofrem sobre a superfície de outras (GUTTERRES; OSÓRIO, 2014). A adsorção ocorre porque moléculas da superfície de um material estão em desequilíbrio de cargas, admitindo que outras moléculas se adsorvam sobre sua superfície na tentativa de encontrar o equilíbrio (YALCIN; SEVINC, 2000; YUN *et al.*, 2011).

O método Barret, Joyner e Halenda (BJH) em conjunto com o de BET também busca avaliar a estrutura porosa dos materiais. Neste caso, o processo de adsorção de nitrogênio prossegue até a formação de multicamadas moleculares, sendo primeiramente preenchidos os poros de tamanhos menores até o preenchimento total dos poros variando-se a pressão do gás (SCHWANKE *et al.*, 2010; SANTANA *et al.*, 2012).

Vários pesquisadores têm utilizado a técnica BET/BJH para determinar parâmetros físicos de superfície de materiais inorgânicos, entretanto são raros os dados para materiais orgânicos. Em alimentos é possível citar, por exemplo, as pesquisas de Helmam e Melvin (1938) que estudaram quatro tipos de amidos; Berlin *et al.* (1964) avaliaram o efeito de diferentes métodos de secagem nas propriedades físicas do leite em pó; Karatanos e Saravacos (1993) compararam a área superficial de amido de mandioca; Chesson *et al.* (1997) avaliaram a degradação da fibra de frações de trigo; Schoonman *et al.* (2001) analisaram informações da estrutura superficial e porosidade de diferentes composições de maltodextrina e caseinato sódio; Juszczak *et al.* (2002) determinaram área superficial e porosidade de vários amidos de cereais comerciais; Santana *et al.* (2012) e Padilla (2012) estimaram a estrutura da fibra de laranja e Bezerra *et al.* (2013) avaliaram farinha de banana com e sem casca.

A fim de complementar a metodologia BET é possível ainda aplicar a técnica MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (MANNHEIMER *et al.*, 2002; DEDAVID *et al.*, 2014). De

acordo com Nagatani *et al.* (1987) e Pinto e Lopes (2003) a principal razão da sua utilidade é a alta resolução obtida quando amostras são observadas, além de possibilitar uma aparência tridimensional da imagem.

Na área de alimentos a utilização deste método vem cada vez mais ganhando espaço. Roca *et al.* (2008), por exemplo, exploraram vários níveis da hidratação sobre a morfologia do chocolate, glúten do trigo e massa de bolo. Yildirim *et al.* (2011) analisaram a difusão de água em grão de bico durante a imersão com o tratamento de ultrassom. Pineda-Gómez *et al.* (2012) estudaram milho hidratado, visando a absorção de cálcio.

A aplicação do MEV também se destaca em estudos com arroz. Chiang e Yeh (2002), por exemplo, avaliaram o efeito da imersão sobre a estrutura do amido da farinha de arroz e a mudança de sua microestrutura durante seu cozimento. Angel *et al.* (2009) analisaram a casca de arroz, enquanto Mohoric *et al.* (2004) exploraram o efeito do cozimento sobre o comportamento da microestrutura. Wu *et al.* (2010) verificaram a retrogradação do amido do arroz com alto e baixo teor de amilose. Zhou *et al.* (2010) ponderaram o efeito da temperatura de armazenamento do grão sobre as propriedades físicas.

2.7 ANÁLISES TÉRMICAS EM ALIMENTOS

Características de aquecimento, resfriamento, hidratação e secagem dos alimentos são dependentes de alguns eventos, propriedades e considerações térmicas, tais como condutividade térmica, difusividade, densidade, capacidade calorífica, entalpia, entropia, energia livre, evento endotérmico e exotérmico. Em processos de grãos agrícolas, tais propriedades são essenciais para a simulação da variação de temperatura no interior dos alimentos, estimativas de tempo de operação e carga térmica do produto (SAAD; SCOTT, 1996; BECKER; FRICKE, 1999; RESENDE; SILVEIRA, 2002; BERK, 2013). Por conseguinte, o estudo referente às propriedades térmicas dos alimentos é de interesse para indústria de alimentos, devido à relação com a qualidade do produto e do processo (BERK, 2013).

De acordo com Becker e Fricke (1999), Eldin e Pokorný (2008) dentre técnicas de determinação das propriedades termofísicas dos alimentos, se destaca as Análises Térmicas. Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM), Análise Térmica é um grupo de técnicas pelas quais uma propriedade química ou física de determinada substância, ou de seus produtos de reação, são monitoradas em função da temperatura ou tempo, enquanto a temperatura da amostra, em atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (WENDHAUSEN *et al.*, 2002; TIAN *et al.*, 2011).

A variação de temperatura, à qual um agente químico ou alimento é submetido, pode desencadear eventos térmicos, que são detectados por intermédio das técnicas termogravimétricas, como, por exemplo, decomposição, perda de massa, cristalização, transições de fase, reações de desidratação, dissociação, desnaturação, óxido-redução, gelatinização e transição vítrea (KENKEL, 2003; ANGEL *et al.*, 2003; MATOS, 2012).

Os eventos térmicos de maior interesse para o processo de hidratação podem ser explorados por meio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), que mesmo não sendo conclusivas, proporcionam para o operador identifica e explicar os eventos. No DSC a medida da taxa de fluxo de calor para uma amostra é descrita em função da temperatura ou tempo, ou seja, é admissível acompanhar com medidas os parâmetros cinéticos dos eventos térmicos de caráter endotérmicos ou exotérmicos, como, por exemplo, a gelatinização, capaz de causar variações de temperatura, representado por um desvio na linha base da curva térmica diferencial, entre a amostra e a referência (TAN *et al.*, 2002; ANGEL *et al.*, 2003; GONÇALVES *et al.*, 2008; WITEK *et al.*, 2010).

A Análise Termogravimétrica (TGA), contudo, é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura (LEIVA *et al.*, 2006; DENARDIN, 2008). Segundo Hazra *et al.* (2004), Tian *et al.* (2011) e Jankovic (2013), dentre as diversas aplicações, pode-se citar o estudo da decomposição térmica de diferentes compostos; destilação e evaporação de líquidos; determinação da velocidade de evaporação e sublimação; estudo de

cinética de reação e determinações de pressão de vapor e calor de vaporização.

Na Tabela 8, trabalhos anteriores são apresentados por aplicarem técnicas de DSC e TGA a fim de determinar parâmetros específicos do material de estudo, incluindo arroz.

TABELA 8 - APLICABILIDADE DE ANÁLISES TÉRMICAS EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS E QUÍMICOS

Trabalho	Ano	Produto	Análise Térmica	Finalidade
Angel <i>et al.</i>	2003	Proteínas do milho	DSC	Desnaturação
Spigno e Faveri	2004	Arroz	DSC	Gelatinização
Derycke <i>et al.</i>	2005	Arroz parboilizado	DSC	Gelatinização
Ahromrit <i>et al.</i>	2007	Arroz	DSC	Gelatinização
Han e Lim	2009	Grão de arroz integral cozido	DSC	Gelatinização
Witek <i>et al.</i>	2010	Arroz	DSC	Gelatinização
Tian <i>et al.</i>	2011	Amido do arroz	DSC	Retrogradação
Matos	2012	Ácidos graxos	DSC	Temperatura e entalpia do evento
Torres <i>et al.</i>	2013	Farinha de castanha e seu amido	DSC	Determinar as interações durante a gelatinização
Jager e Prinsloo	2001	Fosfatos	TGA/DSC	Desidratação e transições de fase
Mansaray e Ghaly	1999	Casca do arroz	TGA	Degradação térmica
Pane e Hansen	2005	Cimento misturado	TGA	Decomposição e perda de massa
Zhaosheng e Ao	2009	Casca de arroz e palha de trigo	TGA	Combustão e tipo de catalisadores
Almeida <i>et al.</i>	2010	Acetato de tocoferol isolado e incorporado em cosméticos	TGA	Estabilidade térmica
Roozendaal <i>et al.</i>	2012	Mistura de farinha de trigo em água com farelo de trigo	TGA	Atividade de água, perda de massa e gelatinização
Jankovic	2013	Amido de mandioca	TGA	Degradação

2.8 SÚMULA DAS PRINCIPAIS INFORMAÇÕES

O arroz é um dos mais importantes grãos em termos de valor econômico. É cultivado e consumido em todos os continentes, além de ser considerado o cultivo alimentar de maior importância em muitos países em

desenvolvimento. Mais de 80% da produção mundial é utilizada na forma de grão, apenas uma pequena parcela da cultura é destinada para outros fins, como a farinha.

Dentre as formas de beneficiamento, o processo de parboilização vem cada vez mais ganhando espaço na preferência do consumidor, bem como da própria indústria, uma vez que, o processo proporciona inúmeros benefícios. Para indústria, a parboilização elimina fissuras e rachaduras do grão, diminuindo a quantidade de material quebrado durante o transporte, armazenamento e processo; enquanto para o consumidor, o apelo comercial é focado à maior retenção dos nutrientes (vitaminas e minerais), facilidade de digestão e menor quantidade de gordura absorvida durante o cozimento.

A fim de usufruir dos benefícios da parboilização, é necessário que o arroz passe por uma etapa de hidratação, de modo promover a condição ideal de gelatinização do amido presente no alimento. Em virtude do grau de importância da hidratação para a qualidade do processo e do produto final, estudos relacionados são pouco difundidos e explorados.

Diante da quantidade de pesquisas para alimentos hidratados (ervilha, soja e milho, por exemplo) foi verificada uma carência de informações quanto ao estudo da cinética da transferência de umidade do arroz no processo de parboilização, assim como das variações morfológicas pelas quais o alimento é submetido no sistema. Em vista disso, o uso de ferramentas, como a Modelagem Matemática, Análises Térmicas, Microscopia Eletrônica de Varredura e Método de BET podem ser aplicados para tal finalidade, amparando para qualidade do processo.

O uso de Análises Térmicas como o DSC fornece respostas quanto ao principal evento desencadeado no processo, a gelatinização. Identificar a temperatura e a energia necessária que o cultivar requer para a ocorrência do evento permite delimitar a condição de aquecimento na hidratação, garantindo a gelatinização do produto nesta etapa, além de caracterizar as espécies quanto à possibilidade de mistura. As respostas obtidas por TGA, por sua vez, poderão fornecer a faixa de aquecimento, na qual, o grão, não sofrerá qualquer degradação, oxidação ou perda de massa, mantendo-se estável termicamente.

Durante o processo de hidratação é de conhecimento que em conjunto com a difusão de água para o interior do grão, alterações físicas ocorram na

estrutura morfológica do alimento; porém, não é de domínio o quanto e o grau que esta estrutura é afetada pelo processo hidrotérmico. Deste modo, métodos como MEV e BET tem a capacidade de fornecer imagens e dados, respectivamente que auxiliem nesta compreensão.

A modelagem matemática, entretanto, no uso dos modelos empíricos é uma importante ferramenta de análise disponível para elaboração de projeto e operação de processo, por possibilitar a representação das principais características observadas nas condições reais, por exemplo, a transferência de umidade; permitindo otimizar a operação de forma simples, confiável, barata e rápida.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios pertencentes ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba – PR em parceria com o Instituto LACTEC, Curitiba – PR.

3.1 MATERIAIS

Para os ensaios foi utilizado arroz em casca das variedades BR-IRGA 409 e IRGA 417, safra 2012/2013, Figura 3, produzidos no estado do Rio Grande do Sul - Brasil. O campo amostral compreendeu um lote de 20Kg para cada cultivar, doados gentilmente pela empresa Ivaiporã Alimentos LTDA localizada na cidade de Ivaiporã, no estado do Paraná – Brasil.

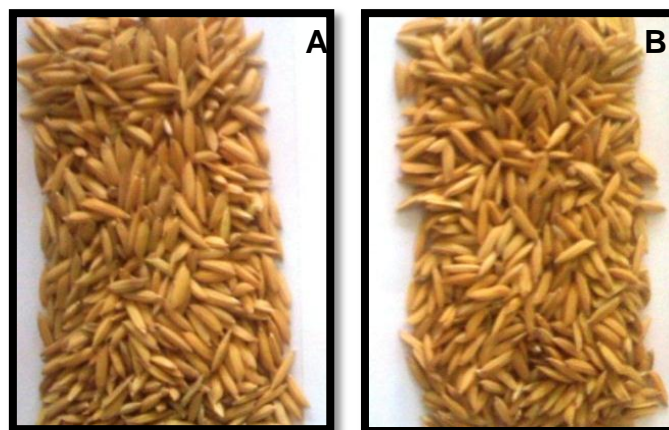


FIGURA 3 - VARIEDADE IRGA 417 (A) E BR-IRGA 409 (B)

Inicialmente foi feito pré-beneficiamento manual do material a fim de eliminar grãos defeituosos, cascas e materiais estranhos. Em seguida as amostras foram armazenadas na ausência de luz, em temperatura ambiente e acondicionadas nas quantidades necessárias para cada experimento. O teor de

água inicial médio das amostras foi de $12,322 \pm 0,005$ e $12,255 \pm 0,002\% X_{b,u}$, respectivamente para BR-IRGA 409 e IRGA 417, determinado mediante secagem em estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ por 24 horas. Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata.

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO ARROZ

As variedades foram analisadas por técnicas termogravimétricas, o que permitiu avaliar sua decomposição térmica e determinação da temperatura do evento da gelatinização, bem como a entalpia do fenômeno térmico. Testes preliminares foram realizados com o grão em casca moído. Foi observado que os resultados estiveram coerentes com os obtidos a partir do grão na sua forma original. Optou-se, desta forma, pela realização no grão inteiro.

3.2.1 Decomposição Térmica

A Técnica Termogravimétrica (TGA) permite avaliar a degradação térmica, a partir da redução da massa em função da temperatura. Não há relato na literatura, até o momento, que mencione a utilização desta técnica para análise de amostras de grão de arroz inteiro ou deformado, com exceção da aplicação isolada no estudo da sua casca e dos grânulos de amido.

A análise foi realizada em balança termogravimétrica da Netzsch/TG-209/Alemanha, com temperatura variando de 25 a 600°C sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Inicialmente o equipamento foi tarado com panelinha de cerâmica vazia (N5200040 - PerkinElmer). Amostra de 10mg não deformada de grão de arroz em casca foi inserida na panelinha. Durante análise, foi empregado gás de purga Nitrogênio (White Martins; 5.0) a uma vazão de 20mL/min a fim de tornar a atmosfera inerte. A curva TGA foi gerada e a sua derivada foi igualmente obtida (DTG).

3.2.2 Identificação do Fenômeno da Gelatinização

Segundo Elias *et al.* (2001), Silva (2003) e Botelho *et al.* (2010), diferentes temperaturas de gelatinização são encontradas para distintas variedades de grãos. No processo de produção de arroz parboilizado, por exemplo, conhecer as condições do evento da gelatinização evita perdas por lixiviação e garante no caso da mistura de diferentes cultivares, maior homogeneidade do produto final. A gelatinização é um processo endotérmico, sendo possível sua identificação pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Massa de 10mg de cada cultivar foram introduzidas em cápsulas de alumínio com capacidade para 50 μ L, seladas e submetidas ao ciclo de aquecimento de 25 a 100°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min no equipamento Netzsch/204-F1/Alemanha. O evento da gelatinização foi identificado mediante registro das temperaturas de início (T_i), pico (T_p) e fim (T_f), enquanto a entalpia (J/g) associada ao evento (ΔH), foi determinada entre T_i e T_f por integração da curva endotérmica. O equipamento foi calibrado com índio e panelinha vazia foi utilizada como referência. Gás de purga Nitrogênio (White Martins; 5.0) sob vazão de 20mL/min foi empregado com intuito de manter o meio inerte, inibindo qualquer evento relacionado a oxidação.

3.3 ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO

3.3.1 Equipamentos

Os equipamentos empregados no procedimento de imersão e na avaliação morfológica dos grãos estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 - EQUIPAMENTOS E UTENSÍLIOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE HIDRAÇÃO

Equipamento	Marca	Modelo
Banho termostático	SOLAB	SL-155/22
Estufa	Quimis	Q.317.B242
Balança analítica	TDS Instrumental Tecnológica	FA-2104N
MEV	Tescan	Vega 3 LMV
BET	QuantaChrome	NOVA 1200

3.3.2 Procedimento Experimental

A metodologia utilizada foi baseada nos procedimentos realizados por Bello *et al.* (2004), Kashaninejad *et al.* (2007) e Botelho *et al.* (2010) para arroz; Cavariani *et al.* (2009), Coutinho *et al.* (2007) e Fracasso *et al.* (2010), estudando soja e Omoto (2007) e Ferraz (2008) para ervilha.

Para cada ensaio foi utilizado uma proporção mássica de 1:4 de arroz (em casca) em água destilada, dispostos em formas de alumínio, sem agitação em banho termostático (Figura 4). As temperaturas pré-estabelecidas do banho foram de 35, 45, 55, 60 e $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Os ensaios foram à pressão atmosférica.



FIGURA 4 – EQUIPAMENTO EMPREGADO NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Porções de aproximadamente 20g de amostra eram retiradas em intervalos de 30 minutos, até totalizar 3 horas. Posteriormente, intervalos de 1 hora até 15 horas. Os ensaios foram perpetrados em triplicata. Porções

amostradas eram drenadas em peneiras e secas superficialmente com uso de papel toalha previamente às análises. Ao final o material era descartado.

3.3.3 Determinação do Teor de Umidade

A umidade foi avaliada segundo metodologia da AOAC (2000). Foi utilizado 5g de amostra seca em estufa a 105°C por 24h. A estimativa da umidade em base úmida (X_{bu}) foi obtida segundo a Equação 3.1.

$$\%X_{bu} = \frac{X_{bu} - X_{bs}}{X_{bu}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.3.4 Determinação da Densidade e Volume do Grão

Amostras de 30 de grãos de arroz eram pesadas e destinadas à avaliação da densidade, sendo o volume estimado pelo deslocamento após introdução dos grãos em proveta graduada de 25mL, contendo 15mL de água destilada. A densidade foi calculada segundo a Equação 3.2, sendo, ρ_{arroz} a densidade do arroz, m a massa de 30 grãos e V o volume deslocado.

$$\rho_{arroz} = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

3.3.5 Medida do Raio e Comprimento do Grão

O raio e o comprimento de 10 grãos amostrados, de cada porção, foram quantificados empregando paquímetro Western, Digital Caliper-PRO ($\pm 0,1\text{mm}$) ao longo do processo de hidratação.

3.3.6 Avaliação da Estrutura Morfológica do Grão

Informações sobre os eventos que ocorrem em escala molecular durante o tratamento térmico no processo de hidratação de arroz são escassas na literatura. Atualmente apenas pesquisas com cozimento do grão são exploradas. A fim de contribuir para o entendimento dos fenômenos ocorrentes no processo de imersão do arroz parboilizado a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi aplicada, mediante amostragem e análise dos grãos nos intervalos de 2, 6, 12 e 15 horas.

Os grãos analisados foram completamente secos em estufa a $105\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ durante 24h, permanecendo em dessecador até o momento da análise. O tempo de deposição de ouro nas amostras foi de 50 segundos, garantindo uma camada de aproximadamente 10nm sobre o material. As imagens geradas foram analisadas quanto à integridade da estrutura morfológica do grão na magnitude de aumento de 2.00kx sob aceleração de voltagem de 20kV.

3.3.7 Avaliação da Porosidade e Área Superficial

Investigações quanto à variação da estrutura porosa do grão de arroz durante o processo de hidratação foram realizadas por meio de curvas de adsorção (20 pontos) e curvas de dessorção (20 pontos) empregando nitrogênio gasoso (White Martins 5.0) sobre a superfície do alimento, segundo a teoria de BET (Brunauer, Emmett e Teller). As análises ocorreram para as amostras hidratadas a 35 e 65°C, nos tempos de 2, 6, 10 e 15 horas.

As amostras foram submetidas previamente a vácuo, em temperatura de 100°C, por 2 horas, para eliminação da matéria volátil. A pressão relativa foi variada de 10^{-4} a 1 e o volume adsorvido fisicamente do gás foi medido. A determinação do volume e do diâmetro médio dos poros foi calculado pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH). Os cálculos foram realizados pelo software do equipamento (Autosorb).

3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

Uma vez que o arroz parboilizado pode ser processado em diferentes condições, combinando tempo e temperatura, há interesse em caracterizar a dinâmica deste processo por meio de modelos matemáticos, de forma a evitar desperdícios de tempo e recursos.

Dos modelos matemáticos, os modelos empíricos são amplamente utilizados, tendo em vista sua simplicidade e facilidade de aplicação (MASKAN, 2002; SOPADE *et al.*, 2007; QUICAZÁN *et al.*, 2012; BOTELHO *et al.*, 2013). Dentre as equações empíricas, o presente trabalho empregou as desenvolvidos por Pilosof *et al.* (1985), Singh e Kulshrestha (1987), Peleg (1988), assim como o modelo cinético de 1ª ordem e o modelo de distribuição de Weibull (1939). Os modelos foram anteriormente apresentados na Tabela 6, no Capítulo 2.5. Até o momento, a literatura apresenta estudos do processo de hidratação do arroz parboilizado apenas empregando Peleg (1988).

As constantes dos modelos, bem como a influência do seu erro, foram estimadas por análise de regressão não-linear do programa estatístico ORIGINPRON v. 8.5. Segundo Kumar e Sivanesan (2005) o uso de regressão não-linear tem evidenciado maior eficiência e confiabilidade em estimar os parâmetros de modelos nas suas formas originais.

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados experimentais, tais como umidade, volume, densidade, raio e comprimento foram avaliados estatisticamente ao nível de 95% de confiança pelo Teste de Análise de Variância (ANOVA), fator único.

A qualidade do ajuste dos modelos matemáticos foi averiguada segundo magnitude do coeficiente de determinação (R^2), do erro médio relativo (P, Equação 3.3), da estimativa do desvio padrão (SE, Equação 3.4) e da raiz quadrada média do erro (RMSE, Equação 3.5).

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|E - \hat{E}|}{E} \quad (3.3)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (E - \hat{E})^2}{GLR}} \quad (3.4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (E - \hat{E})^2}{n}} \quad (3.5)$$

Sendo, E o valor observado experimentalmente; \hat{E} o valor predito pelo modelo; n o número de dados observados e GLR o grau de liberdade do modelo, estimado pela diferença entre a quantidade de dados observados e o número de parâmetros do modelo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS VARIEDADES

4.1.1 Degradação Térmica do Grão de Arroz

A decomposição do arroz sob a influência do calor são dados de relevância para a garantia de qualidade do processo. Seu estudo proporciona subsídio para identificação da integridade da amostra em meio às diversas condições de ensaio.

As variedades IRGA 417 e BR-IRGA 409 apresentaram comportamento térmico similar relativo à degradação (Figura 5). Próximo a 80°C os cultivares se mantiveram estáveis termicamente, não sendo identificado qualquer tipo de reação de oxidação e degradação significativa, somando perda de massa desprezível de -1,21 e -1,62%. Nos trabalhos de Mansaray e Ghaly (1999) e Tian *et al.* (2011) os resultados foram -4.7 e -5% na faixa de 35 a 100°C e de 30 a 60°C estudando casca e amido de arroz, respectivamente. Tian e seus colaboradores ainda relataram que nesta faixa foi apenas observado o fenômeno da gelatinização.

Para temperaturas superiores a 80°C foi observado (Figura 5) duas zonas principais no processo de degradação ao longo da faixa de aquecimento. Quando o tratamento térmico atingiu 86,77 e 95,15°C houve a primeira perda significativa de massa, cujos valores são de -12,71 para IRGA 417 e -12,19% para BR-IRGA 409, atribuída à desidratação que ocorre em uma única etapa. Tian *et al.* (2011) obtiveram -10,7% de perda de massa na faixa de 60 a 180°C ao estudar isolado de amido de arroz. Roozendaal *et al.* (2012) ao analisar amido de trigo na faixa de 35 a 60°C verificaram perda de -8,15% de massa. Jankovic (2013), entretanto, quando explorou termicamente o amido de mandioca desidratado constatou baixa perda de massa (-2,97%) na faixa de 30 a 250°C, exatamente por trabalhar com um material de baixo teor de umidade, arredor de 4%.

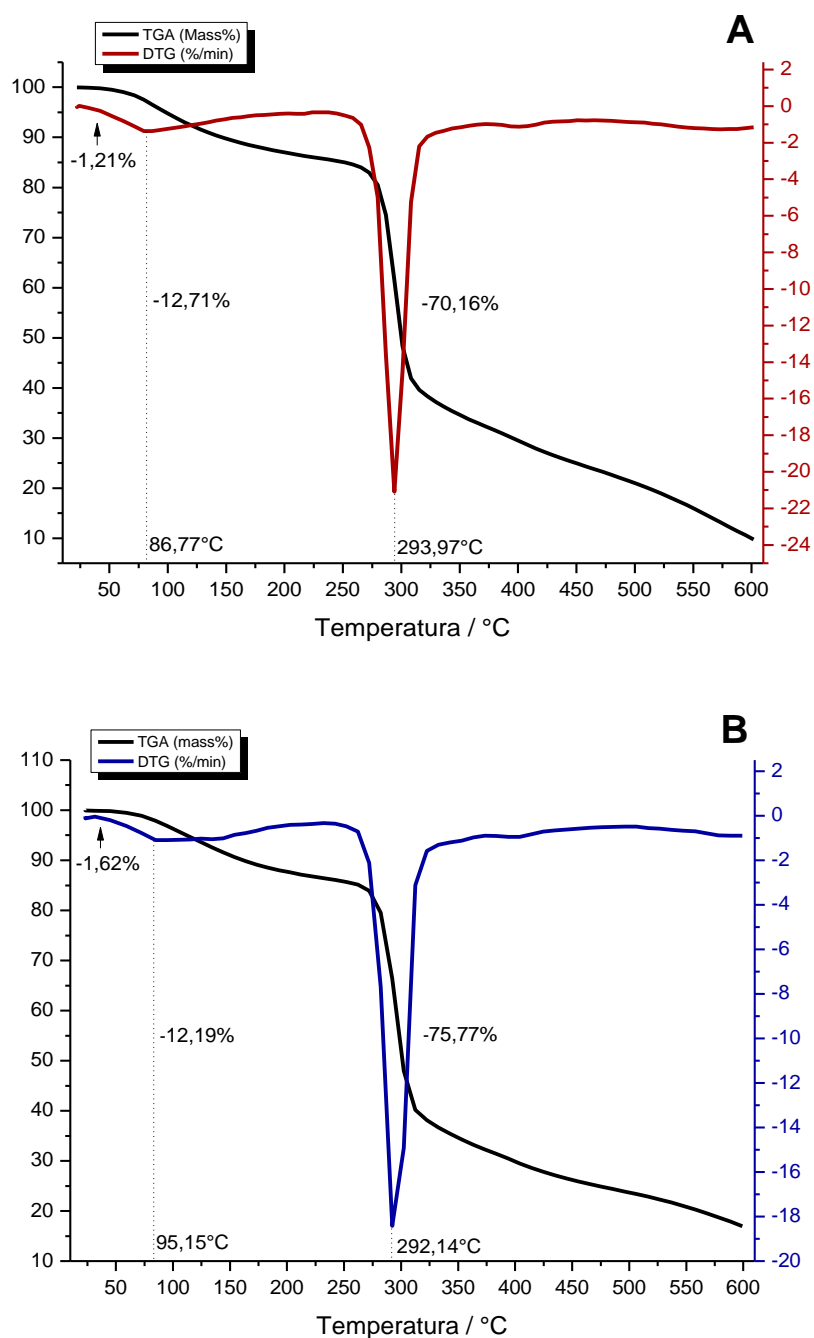


FIGURA 5 - DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ARROZ IRGA 417 (A) E BR-IRGA (409) (B)

Ao comparar os valores de perda de umidade em termobalança com os obtidos pelo método convencional de secagem em estufa a 105°C (12,32 e 12,25% $X_{b,u}$, respectivamente para BR-IRGA 409 e IRGA 417) o erro foi de 3,76 e 1,07% para cada cultivar. Segundo Araújo *et al.* (2006) e Lima *et al.* (2012) a

técnica termogravimétrica pode ser empregada, com confiança, como alternativa para determinação do teor de umidade de materiais.

Após a desidratação as amostras revelaram diferença notável no comportamento, em virtude do estágio de degradação principal, envolvendo casca e produto. Ocorreu perda de -70,16 e -75,77% para IRGA 417 e BR-IRGA 409, simultaneamente à temperatura de 293,97 e 292,14°C. A diferença foi de 7,99% entre os cultivares, devido a características extremamente peculiares da amostra, como: composição centesimal, composição da casca e qualidade da amostra analisada. De acordo com Stefani *et al.* (2005) e Jankovic (2013), nesta fase o produto, rico em amido, passa por dois tipos de deterioração: uma não oxidativa, dentro da qual ocorre provavelmente carbonização e evolução de produtos voláteis e outra de oxidação da matéria orgânica, a qual evolui até completa oxidação do produto. Lima *et al.* (2012) averiguaram a decomposição principal da farinha de amido de milho a 308,5°C, da fécula de batata a 302,4°C, da farinha de banana verde a 281,7°C e da farinha de trigo a 303,7°C; dados condizentes ao observado neste estudo para o grão de arroz.

A partir da análise termogravimétrica ainda foi possível determinar o teor de inorgânicos nas amostras, por intermédio da quantificação dos sais minerais ou impurezas contidas no grão e sua casca (teor de cinzas), obtidos diretamente da percentagem de decomposição na temperatura de 600°C. A variedade IRGA 417 somou 10,26%, enquanto o cultivar BR-IRGA 409 totalizou 16,88%.

Ao avaliar o teor de cinzas das amostras, pelo método convencional (Instituto Adolfo Lutz, 2008), IRGA 417 e BR-IRGA 409 apresentaram 11,78 e 14,20% de cinzas, respectivamente, erro relativo de 14,81 e 18,87% para cada cultivar avaliado termicamente. Lima *et al.* (2012) observou, igualmente, que o teor de cinzas de suas amostras dispersaram entre as análises. Os pesquisadores obtiveram concentração de cinza de 9,27g/100g para amido de milho, 10,81g/100g para fécula de batata, 15,34 g/100g para farinha de banana verde e 17,31g/100g para farinha de trigo por meio do método convencional, enquanto os valores obtidos por TGA foram de 0,96, 0,87, 2,03 e 0,72g/100g para as amostras, respectivamente. Araújo *et al.* (2006), entretanto, obtiveram valores de 2,56% de cinzas quando quantificaram pó de guaraná por

termogravimétrica e concluíram que os resultados extraídos por TGA (2,30%) mostraram-se satisfatórios quando comparados aos métodos convencionais.

Segundo Araújo *et al.* (2006) para que o método de TGA seja válido para determinação do teor de cinzas é necessário validar o método para esta finalidade, por meio do ajuste da rampa, da taxa de aquecimento e do controle da qualidade da amostra.

4.1.2 Avaliação do Evento Endotérmico

A transição endotérmica do evento identificou condição correspondente à gelatinização do amido conforme dados apresentados na Tabela 10 para ambas as variedades. O fenômeno encerrou a 36,8°C e 40,3°C para IRGA 417 e BR-IRGA 409, respectivamente, constituindo resultado coerente com o esperado em virtude da alta concentração de amilose presente nos cultivares. Segundo Storck (2004), Denardin, *et al.* (2004) e Storck, Silva e Comarella (2005) o teor de amilose para o cultivar IRGA 417 é de, aproximadamente, 19,9g/%, enquanto para BR-IRGA 409 estima-se 21,7g/%.

A presença da amilose na estrutura do amido reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas composta pela amilopectina e a energia necessária para iniciar a gelatinização, uma vez que, nas regiões amorfas do amido (amilose) há fragilidade das ligações de hidrogênio, permitindo maior rapidez no processo de gelatinização com o aumento da temperatura. Segundo Martínez *et al.* (1989) e Pereira (2002), o arroz com alto teor de amilose, normalmente, apresenta grãos secos e soltos; que após o resfriamento, podem ficar endurecidos.

TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DO FENÔMENO DA GELATINIZAÇÃO POR DSC

Variedade	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)
IRGA 417	26,5	30,2	36,8	1,53
BR-IRGA 409	31,6	34,2	40,3	1,30
Diferença	5,1	4	3,5	0,23

Pesquisas concretizadas anteriormente, com arroz de baixo teor de amilose, apontaram temperatura de gelatinização alta, como evidenciado no trabalho de Ellepola e Ma (2006) (arroz Basmati, 70,6°C) e Ahmed *et al.* (2007) (pasta de arroz: farinha de arroz e água, 70,9°C). Na pesquisa de Han e Lim (2009), com arroz integral cozido, a gelatinização foi relacionada a 76°C. No trabalho desenvolvido por Witek *et al.* (2010) com arroz IR64 a temperatura do evento foi de 51,6°C. Bello *et al.* (2007) obtiveram temperatura de 59,54°C quando estudaram arroz da variedade longo. Briffaz *et al.* (2013) atingiram a gelatinização em 67,9°C para o cultivar Chil-bo.

Análises realizadas em Microscópio (Observer.D1/Zeiss/Alemanha, ampliação de 1600x) indicaram alteração na estrutura do amido quando as amostras foram tratadas à 35°C em estufa (por 10 minutos) e sob condições de imersão (por 2 horas), respectivamente (Figura 6) os grânulos esboçaram perda da capacidade de refletirem a luz polarizada em relação ao *in natura*, além de exibirem aumento e relativa deformação morfológica.

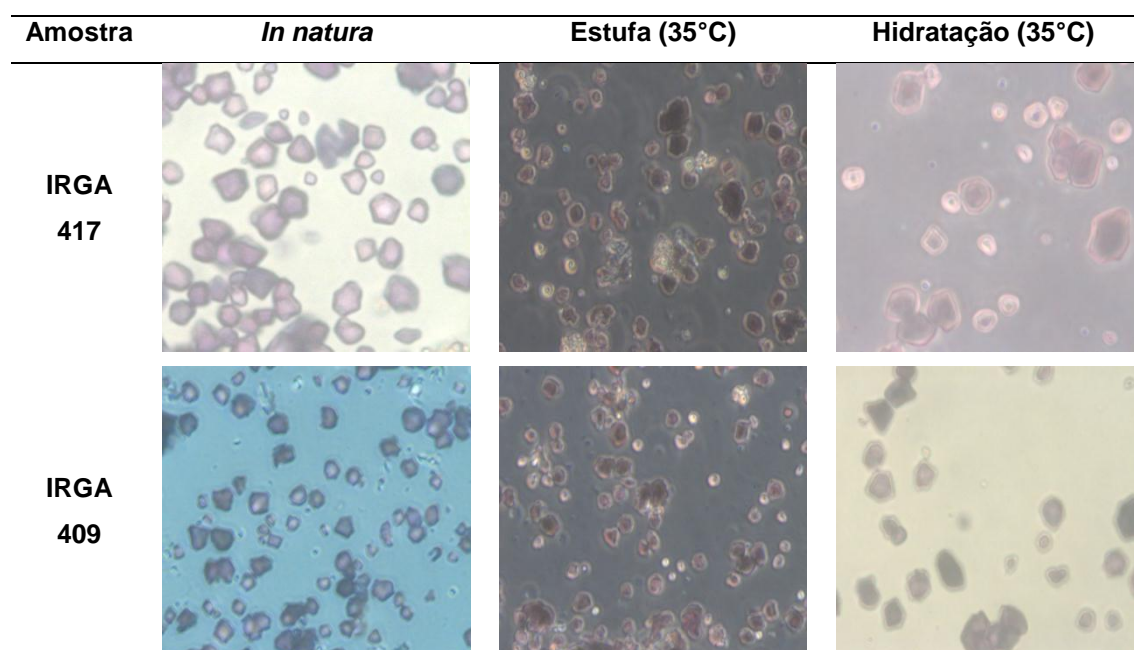


FIGURA 6 - ANÁLISE DO GRÂNULO DE AMIDO DO ARROZ *IN NATURA*, ACONDICIONADO EM ESTUFA A 35°C E HIDRATADO A 35°C

Na Figura 6 é possível confirmar os resultados extraídos do método DSC quanto sua coerência em relação à temperatura do fenômeno da

gelatinização para as amostras analisadas. Houve necessidade desta análise, devido ao pico pertencente à gelatinização, estar localizado na faixa de temperatura próxima à estabilidade do equipamento. Os resultados poderiam ser mais bem adaptados alterando a faixa de temperatura (15 a 100°C) e/ou a taxa de aquecimento (5°C/min), além do preparo da amostra.

As variedades apresentaram coincidência quanto à temperatura de ocorrência da gelatinização, sendo a maior diferença 5,1°C (Tabela 10), possibilitando a mistura na etapa de hidratação do processo de parboilização, garantindo homogeneidade. Segundo Han e Lim (2009) esta conclusão é plausível devido ao resultado do teor de umidade inicial das amostras serem coincidentes, bem como o teor de amilose estar enquadrado na mesma classificação (alta), não afetando as propriedades de gelatinização.

Segundo Kadan e Pepperman (2002), Miah *et al.* (2002) e Witek *et al.* (2010) mesmo sofrendo algum processo, como a parboilização, a condição de gelatinização, por exemplo, não se distingue da avistada para o arroz nativo. Assim sendo, é esperado que a metodologia proposta para a etapa de hidratação neste trabalho permita às variedades se gelatinizarem, uma vez que as condições térmicas ensaiadas fornecem calor para gelatinização.

Por ser um processo endotérmico, a gelatinização necessita de energia na forma de calor. Determinar esta grandeza física (entalpia) promove aproveitamento de calor e conseqüentemente, gera benefícios econômicos para indústria. O conhecimento da entalpia do processo é útil no dimensionamento de equipamento, tais como secadores e tanques de parboilização, além de compor o custo de operação dos sistemas. Na Tabela 10 é exposto para cada cultivar a variação da entalpia observada como resultado do desdobramento das proteínas do amido, a fim de conformar uma estrutura gelatinizada. As variedades somaram 1,53 e 1,30J/g para IRGA 417 e BR-IRGA 409, respectivamente. No trabalho de Witek *et al.* (2010) foi obtida ΔH de 1,13J/g para arroz com 0,33Aw, enquanto para 0,84Aw a amostra atingiu 1,95J/g. No trabalho anteriormente elaborado por Han e Lim (2009) com arroz do tipo japônica (30% de umidade), o grão apresentou entalpia de 0,14J/g. Na pesquisa de Spigno e Faveri (2004) a ΔH foi de 1,34J/g para amido de arroz a 20% de umidade. Segundo Witek *et al.* (2010), Han e Lim (2009), Spigno e Faveri (2004) e Torres *et al.* (2013) a entalpia é influenciada pela

atividade de água do grão, bem como pela presença de cristais de amilopectina e estruturas amorfas de amilose.

4.2 ENSAIOS DO PROCESSO DE IMERSÃO

4.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas de Hidratação

As variedades estudadas durante o processo de hidratação exibiram comportamento de absorção de umidade característica de produtos agroindustriais: absorção rápida de umidade no início do processo (regime transiente, I), seguida por uma faixa mais intermediária (II) até estabilização (regime permanente, III) (Figura 7) para os cultivares BR-IRGA 409 e IRGA 417, respectivamente (exceto na condição de 65°C). Na Tabela 11 são apresentados os percentuais da taxa de absorção ao longo do processo para as distintas temperaturas.

TABELA 11 - GANHO DE UMIDADE AO LONGO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

Temperatura (°C)	Regime I (%)			Regime II (%)			Regime III (%)		
	409	417	Erro	409	417	Erro	409	417	Erro
35	32,64	29,32	11,32	12,99	13,96	7,47	1,21	1,93	59,5
45	31,57	33,14	4,97	13,70	12,32	11,20	2,55	2,32	9,91
55	32,33	32,44	0,34	11,12	13,16	18,34	2,32	3,79	63,36
60	31,82	33,22	4,40	13,07	12,99	0,62	3,49	5,05	44,67
Média	32,08	32,79	2,21	13,03	13,88	6,52	2,44	3,06	25,41
Desvio Padrão	0,48	1,84	-	1,11	0,67	-	0,94	1,43	-

Segundo Tagawa *et al.* (2003), Kashaninejad *et al.* (2009), Cavariani *et al.* (2009) e Botelho *et al.* (2010) a taxa de água inicial acelerada ocorre devido a presença de poros e fissuras no grão/semente, o que permite maior ação capilar na superfície do pericarpo e conduz a absorção de umidade para o interior do alimento. Em seguida, o grão se aproxima da situação homogênea e a absorção tende à dinâmica lenta. Posteriormente, com a continuidade do

processo, a taxa diminui acentuadamente até a estabilidade ou níveis não significativos. Abu-Ghannam e McKenna (1997), Sayar *et al.* (2001), Kornarzyński *et al.* (2002), Thakur e Gupta (2006), kashaninejad *et al.* (2007), Omoto *et al.* (2009), Montanuci *et al.* (2013), Nicolin *et al.* (2014) e Marques *et al.* (2014) verificaram igualmente este comportamento em seus experimentos.

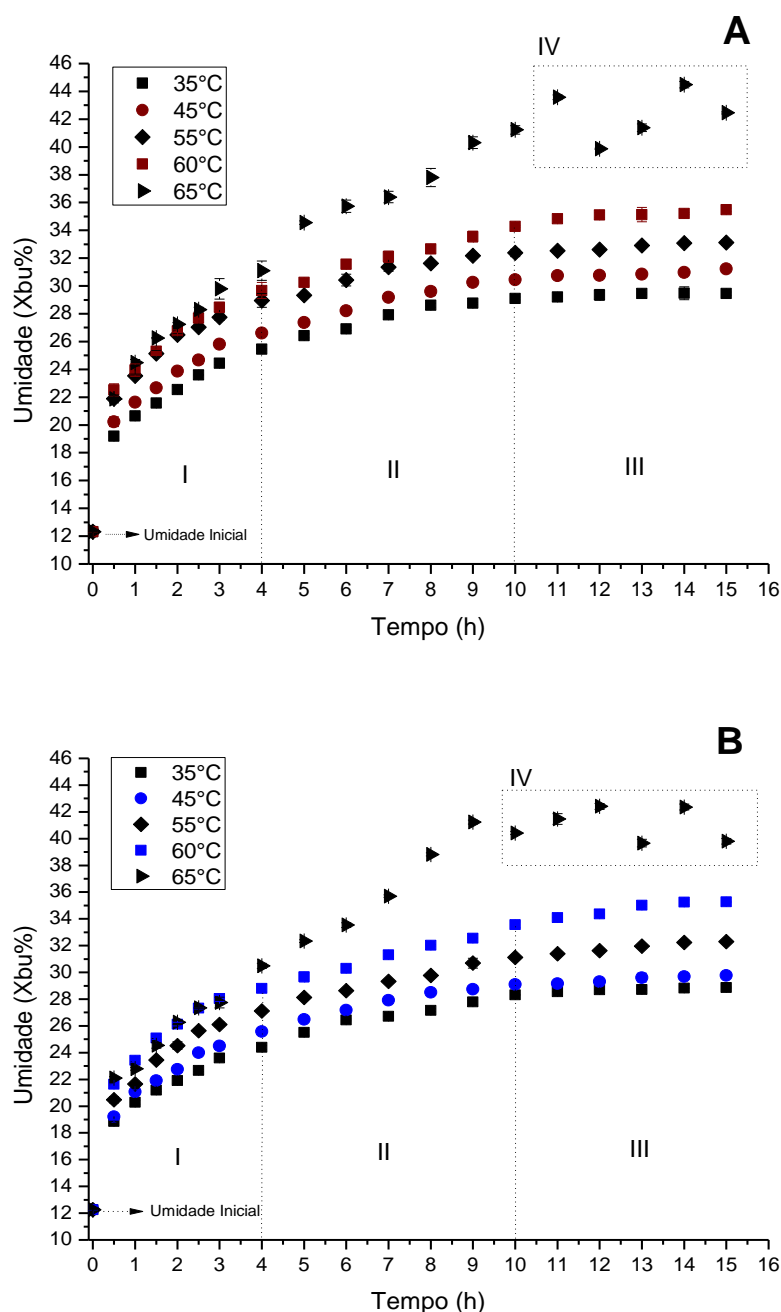


FIGURA 7 - CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DO CULTIVAR BR-IRGA 409 (A) E IRGA 417 (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS TEMPERATURAS DE 35, 45, 55, 60 E 65°C

Ensaio a 65°C, contudo, expuseram conduta transiente após várias horas de processo (11 e 10h para cada cultivar), conforme apresentado na Figura 7. A posteriori apresentou comportamento irregular (IV), o que, de acordo com Maskan (2002), Resio *et al.* (2006), Yadav e Jindal (2007) e Botelho *et al.* (2010) é atribuído ao fato dos grãos já terem alcançado e extrapolado as condições ótimas de gelatinização, atingindo condição de cozedura. À vista disto, o aquecimento do sistema teve maior influência na quebra de ligações de hidrogênio da região amorfa e fusão subsequente de matrizes cristalinas da estrutura do amido, conferindo maior intumescimento do grão e ajustando a favor do rompimento da casca.

Segundo Elias (2003) a casca tem função protetora, reguladora e delimitante, ou seja, controla a velocidade de hidratação, evitando ou diminuindo os possíveis danos causados pelas pressões desenvolvidas durante a embebição. Quando o aquecimento é favorável para seu rompimento, têm-se alterações irreversíveis. Com a água do tratamento térmico em contato direto com o produto tem-se o amolecimento do grão, diminuindo a qualidade do produto final por permitir a perda de sólidos solúveis (proteína, açúcares, minerais e vitaminas) para a água. toda e qualquer molécula de vitamina ou mineral que difundiu e concentrou no interior do grão de forma a realizar uma fortificação natural do alimento durante a hidratação foi, nesta condição, perdida para a água de maceração.

As amostras apresentarem, ao longo de toda a hidratação, conduta similar ao nível de 95% de confiança. Contudo, houve entre elas, com o prolongar do processo, percentuais significativos de divergências, se acentuando na região de regime permanente, como apresentado na Tabela 11. Segundo Sopade *et al.*, (1992), Bhattacharya (1995), Maskan (2001), Turhan *et al.*, (2002) e Gowen *et al.* (2007) esta dispersão é influenciada pelos atributos peculiares de cada cultivar; por exemplo, características intrínsecas, morfológicas e composição química, visto que não somente o amido tem influência sobre a capacidade de absorção, como também proteínas e lipídeos, além da estrutura porosa do material.

Os cultivares, neste estudo, foram avaliados quanto aos teores de proteínas e lipídeos, quantificados por metodologia disposta em AOAC (2000), a fim de identificar porções ínfimas que poderiam intervir no comportamento

hidrotérmico das variedades. As amostras se diferenciaram quanto à composição de lipídeos: $2,29 \pm 0,08$ e $1,88 \pm 0,03\%$ para IRGA 417 e BR-IRGA 409, respectivamente. Entretanto, houve entre elas similaridade para proteína: $8,48 \pm 0,07$ e $8,36 \pm 0,05\%$.

Junto à análise da tendência de absorção, o efeito da temperatura sobre o ganho de umidade foi igualmente examinado. Os dados coletados apresentaram conduta creditada em relação ao aumento da temperatura para ambas as amostras, tal que uma maior taxa de absorção foi alcançada pelo aumento da temperatura do sistema, comprovada pelo valor da umidade de equilíbrio obtida (Tabela 12). As variedades absorveram água numa tendência de correlação logarítmica ($92,13 \leq R^2 \leq 99,32\%$) ao longo do processo, como apresentado na Tabela 12. Esta relação permite projetar ou estimar a umidade em função do tempo para os testes atingidos.

TABELA 12 - DEPENDÊNCIA DA ABSORÇÃO DE UMIDADE PARA TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO

Temperatura (°C)	BR-IRGA 409			IRGA 417		
	Equação	R ² (%)	Umidade de Equilíbrio (%X _{bu})	Equação	R ² (%)	Umidade de Equilíbrio (%X _{bu})
35	$3,44\ln(t)+20,78$	98,43	29,34	$3,31\ln(t)+20,22$	98,54	28,66
45	$3,59\ln(t)+21,82$	98,75	30,83	$3,38\ln(t)+21,01$	99,11	29,44
55	$3,55\ln(t)+23,95$	99,32	32,78	$3,76\ln(t)+22,16$	99,27	31,78
60	$4,20\ln(t)+24,14$	98,74	35,00	$4,25\ln(t)+23,49$	98,63	34,59
65	$7,02\ln(t)+23,70$	94,91	42,17	$7,02\ln(t)+22,71$	92,13	41,02

Pesquisadores como Maskan (2001), Bello *et al.* (2004), Addo *et al.* (2006), Gowen *et al.* (2007a), Kashaninejad *et al.* (2009), Fracasso *et al.* (2010), Billiris *et al.* (2012) e Oliveira *et al.* (2013) verificaram a veracidade do efeito da temperatura ao longo do processo para a taxa de absorção e o atribuíram ao coeficiente de difusão. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a taxa de difusão de água para o interior do alimento, resultante do nível de vibração das moléculas da água, favorecendo sua movimentação no produto; o acréscimo do calor permite a ruptura das ligações de hidrogênio presente na estrutura do amido, acarretando a abertura da estrutura, permitindo a ligação com as moléculas de água.

Kornarzyński *et al.* (2002), Silva *et al.* (2006) e Han e Lim (2009) propõem que, no processo de obtenção do arroz parboilizado, a temperatura ideal de hidratação é a que proporciona aos grãos atingirem umidade necessária para ocorrência da gelatinização sem rompimento da casca. As temperaturas testadas de 35, 45, 55 e 60°C não apresentaram rompimento da camada protetora ao longo de 15 horas para os cultivares. Contudo, ensaios a 65°C, como discutido anteriormente, proporcionaram rachadura (Figura 8), ocasionando perda de nutrientes e amolecimento do produto para ambos os cultivares.



FIGURA 8 - ROMPIMENTO DA CASCA NAS CONDIÇÕES DE 65°C APÓS 10 HORAS DE PROCESSO PARA IRGA 417

4.2.2 Características Proeminentes da Variação da Densidade e Volume

A densidade é uma propriedade específica de cada material e avaliá-la permite caracterizar determinado produto. Este parâmetro é inversamente proporcional ao volume; ou seja, quanto menor o volume ocupado por definida massa, maior será a densidade.

Apesar do aumento do aquecimento possibilitar variação no volume, a concentração mássica de umidade adquirida pelo grão manteve o valor da densidade invariável ao longo do processo, com variação inferior a 1%, correspondendo a um valor médio de $0,970 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ para o cultivar IRGA

417 e $0,970 \pm 0,002 \text{g/cm}^3$ para BR-IRGA 409. No trabalho realizado por Perez *et al.* (2011), Shittu *et al.* (2012) e Corrêa *et al.* (2007) a densidade também foi mantida constante para as variedades de arroz exploradas ($1,4 \text{g/cm}^3$ para a variedade japônica; $0,87 \text{g/cm}^3$ para WAB-189 e $0,55 \text{g/cm}^3$ para Jequitiba, respectivamente).

É de conhecimento que o volume varie com o aquecimento do sistema. Segundo Steffe e Singh (1980) e Coutinho *et al.* (2007) esta alteração para grãos agropecuários ao longo do processo de hidratação é proporcional a quantidade de umidade absorvida. Ainda, de acordo com Ahromrit *et al.* (2006), a mudança de volume é essencialmente resultante da captação de água, não dependendo da pressão ou da temperatura de hidratação.

Na Figura 9 é apresentado que o volume das variedades em relação ao ganho de umidade ao longo do processo de hidratação apresentou comportamento similar, exibindo região transiente (0,5 a 4 horas), de estabilidade (4 a 10 horas) e permanente (últimas 5 horas de processo) até ensaios a 60°C . A 65°C houve, assim como no ganho de umidade, variação constante do volume até 11 e 10 horas, se estabilizando na sequência.

Segundo Maskan (2001), Ahromrit *et al.* (2006), Yadav e Jindal (2007) e Bello *et al.* (2007) o aumento do volume se acentua de forma linear quando a estrutura morfológica do alimento sofre alterações irreversíveis devido à desestabilização da estrutura do amido para o cozimento do alimento (condição observada a 65°C). As pontes de hidrogênio são rompidas rapidamente e as moléculas de água se ligam com grupos hidroxila liberados do amido, proporcionando a rápida expansão dos grânulos (de $0,0255$ a $0,036 \text{cm}^3$ para IRGA 417 e $0,025$ a $0,034 \text{cm}^3$ para BR-IRGA 409), formando uma massa pegajosa e de alto teor de umidade, acima de 35%.

Durante as condições ensaiadas de 35 a 60°C por 15 horas o volume das variedades variou de $0,0255$ a $0,0315 \text{cm}^3$ para BR-IRGA 409 e $0,025$ a $0,0319 \text{cm}^3$ para IRGA 417; ou seja, alteração de 23,5 e 27,6%, respectivamente, para cada amostra. Ahromrit *et al.* (2006) não verificaram variação expressiva no volume: apenas 1,6% quando exploraram a hidratação de arroz Thai a 20°C por 2 horas. Perez *et al.* (2012), entretanto, estudaram a alteração do volume da variedade de arroz japônica e constataram que em

1h30min, na faixa de 25 a 55°C, o grão variou de 0,017 a 0,023cm³ (35,3% de expansão).

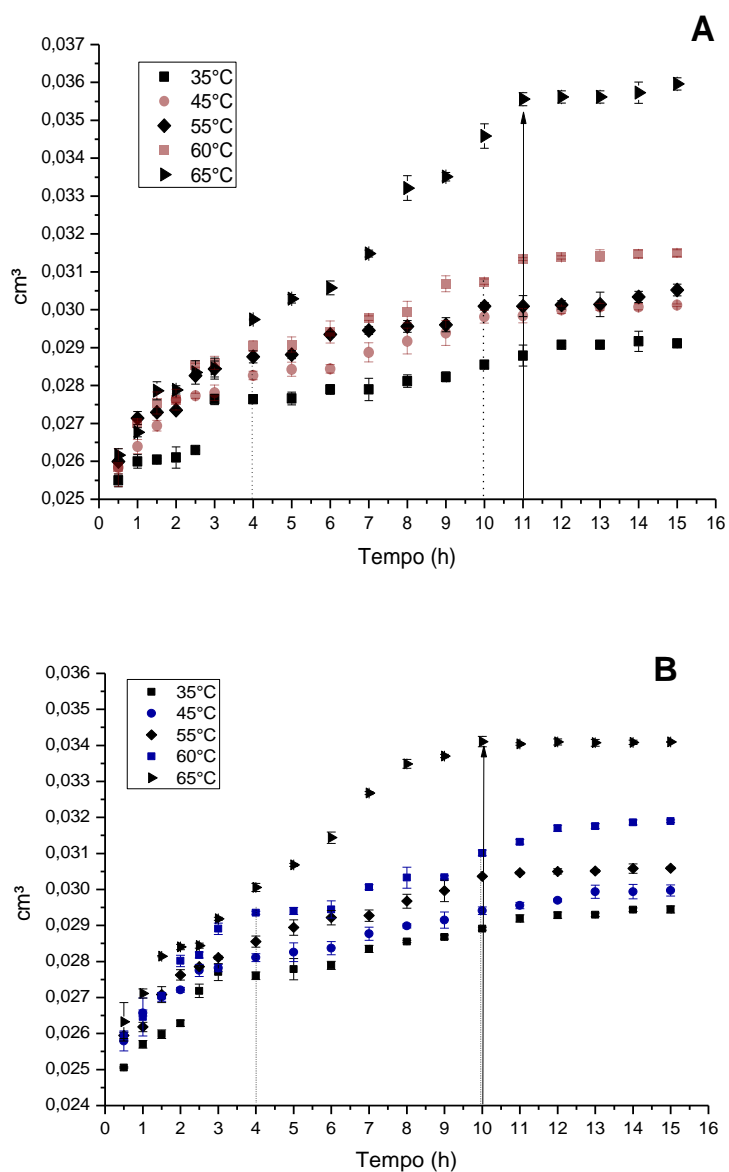


FIGURA 9 - INFLUÊNCIA DA COMBINAÇÃO DE TEMPO E TEMPERATURA SOBRE A VARIAÇÃO DO VOLUME DO GRÃO BR-IRGA 409 (A) E IRGA 417 (B) NO PROCESSO DE IMERSÃO

4.2.3 Variação das Dimensões do Grão

Na Figura 10 e Figura 11 são ilustradas as variações de raio e comprimento, respectivamente ao longo do processo de hidratação para os cultivares. Foi observado que os dados apresentaram desvio padrão

relativamente alto; reflexo da falta de homogeneidade da estrutura física do grão dentro da mesma variedade. De acordo Muthukumarappan *et al.* (1992) e Yadav e Jindal (2007) esta afirmação é condizente, visto que o monitoramento de parâmetros dimensionais de cereais e grãos é complexo, acometido pelas dimensões oscilarem com intensidade.

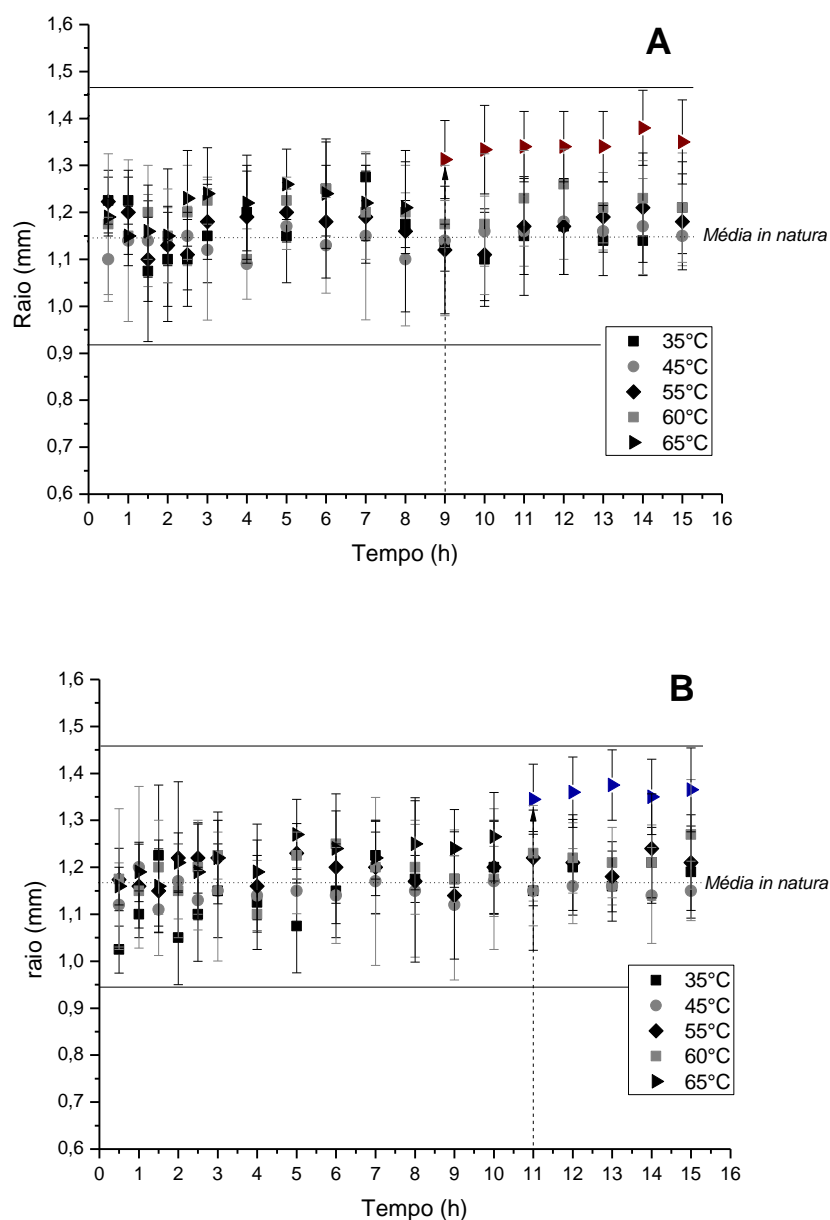


FIGURA 10 - INFLUÊNCIA DA COMBINAÇÃO DE TEMPO E TEMPERATURA SOBRE A VARIAÇÃO DO RAO DO CULTIVAR IRGA 417 (A) E BR-IRGA 409 (B) NO PROCESSO DE IMERSÃO

No estudo de Yadav e Jindal (2007) com arroz da variedade kernel, os autores verificaram aumento lento das dimensões com acréscimo do teor de umidade e avaliaram que alterações na dimensão radial são maiores em comparação com a longitudinal durante o processo de imersão.

Neste trabalho, quanto ao raio (Figura 10), as amostras oscilaram sistematicamente dentro da mesma variedade, estabelecendo médias de $1,17 \pm 0,08$ mm para IRGA 417 e $1,19 \pm 0,06$ mm para BR-IRGA 409, não sendo possível, distinguir os testes até 60°C. Entretanto, condições a 65°C (posterior a 9 e 11 horas para IRGA 417 e BR-IRGA 409, respectivamente), houve tendência perceptível do aumento do raio para ambos os cultivares: média de $1,34 \pm 0,08$ mm (IRGA 417) e $1,33 \pm 0,07$ mm (BR-IRGA 409). Este fato é justificado pelas variações morfológicas pelas quais o alimento é exposto nestas condições, devido ao rompimento da casca, permitindo maior expansão. Thakur e Gupta (2006) e Yadav e Jindal (2007) relatam que, quando se permite observar distinção na variação do raio, o produto se encontra com característica de cozido.

Ahromrit *et al.* (2006) verificaram que o comprimento de sua espécie de arroz sofreu maior influência do tratamento térmico que o próprio raio, contrariando os resultados obtidos nesta pesquisa, onde as alterações no comprimento de ambas as amostras (Figura 11) permaneceram as mesmas durante o processo, variando na faixa de 7,20 a 8,51 mm e 7,12 a 8,58 mm para IRGA 417 e BR-IRGA 4019, respectivamente. No estudo de Thakur e Gupta (2006) e Shittu *et al.* (2012) a variação no comprimento de suas variedades de arroz foi de 7,011 a 7,285 mm e 7,76 a 8,38 mm, respectivamente.

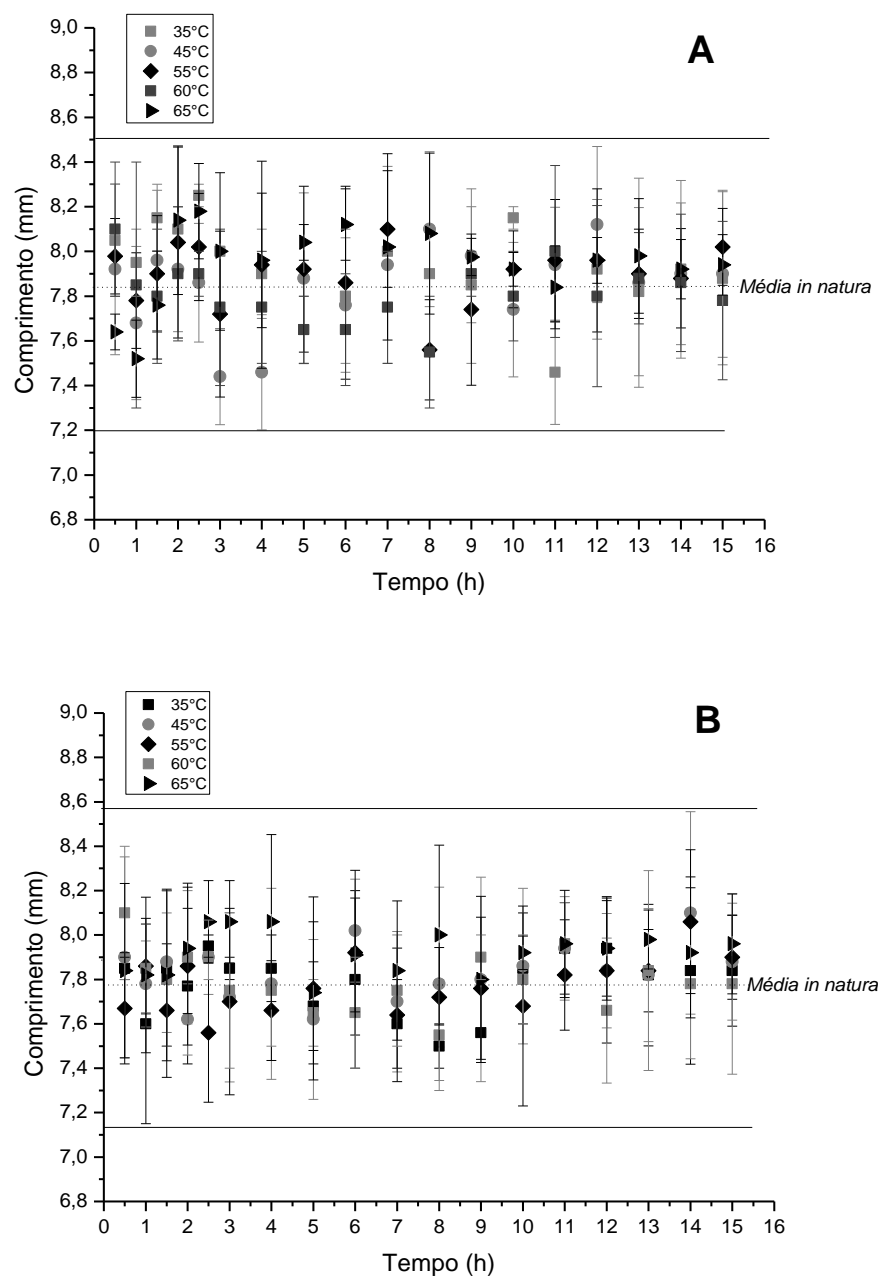


FIGURA 11 - VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA VARIEDADE IRGA 417 (A) E BR-IRGA 409 (B) DURANTE O PROCESSO DE IMERSÃO

4.2.4 Avaliação da Variação Morfológica do Grão

Na Figura 12 é possível observar espaços vazios na estrutura do arroz *in natura*, particularidade que promove rachaduras e fissuras no grão durante o

transporte e beneficiamento. A fim de suprimir tais características e proporcionar rendimento industrial, o processo de parboilização é aplicado. Genkawa *et al.* (2011) ao estudarem as características de fissuras do arroz parboilizado e do arroz integral concluíram que o tratamento hidrotérmico da parboilização permitiu a restauração de todas as fissuras. Amato e Filho (1991), Bhattacharya (1995) e Igathinathane *et al.* (2005) apontam que, além da eliminação de fissuras, o processo beneficia o descascamento, promove maior retenção dos nutrientes e oferece resistência a insetos e microrganismos.

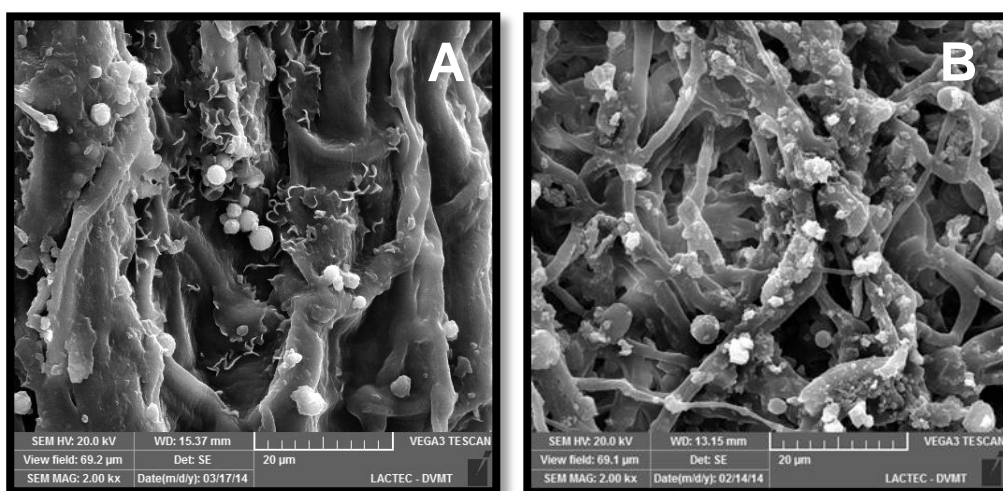


FIGURA 12 - ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO ARROZ *IN NATURA* BR-IRGA 409 (A) E IRGA 417 (B).

Através do emprego da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi compreendido que o grão *in natura* dos cultivares testados (Figura 12) se diferenciou morfológicamente para as amostras submetidas à etapa de imersão. A superfície do arroz ao longo do processo de hidratação teve preenchimento de fissuras com acréscimo do calor e progressão do tempo de processo (Figura 13 para variedade BR-IRGA 409 e Figura 14 para cultivar IRGA 417). Zhou *et al.* (2007), Ghasemi *et al.* (2009) e Witek *et al.* (2010) quando estudaram o cozimento de arroz, relataram algo similar, tal que com o desencadeamento da absorção de umidade e ocorrência da gelatinização, foi perceptível a mudança na microestrutura.

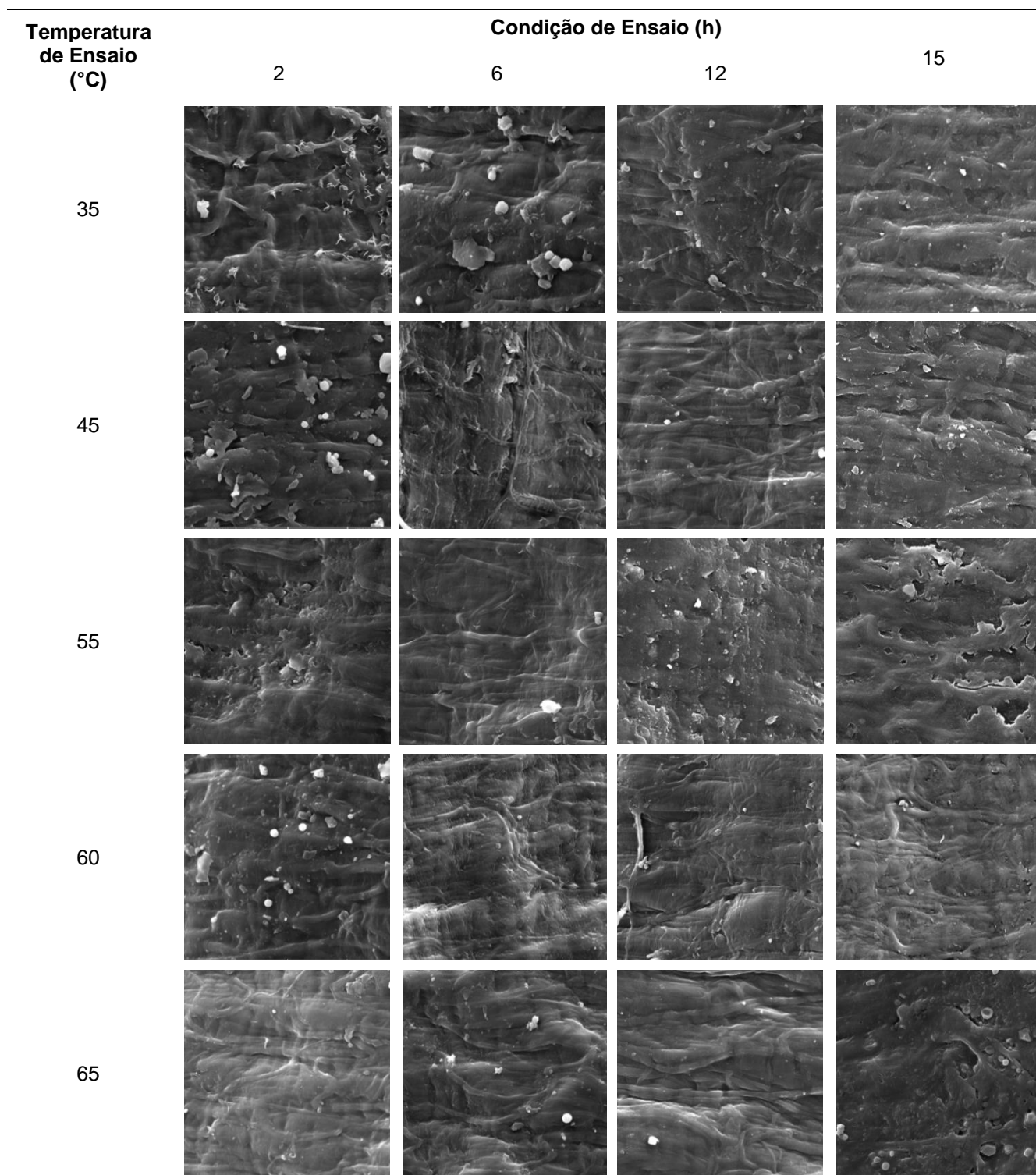


FIGURA 13 - MICROGRAFIAS DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO CULTIVAR BR-IRGA 409 AO LONGO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, AMPLICAÇÃO DE 2KX

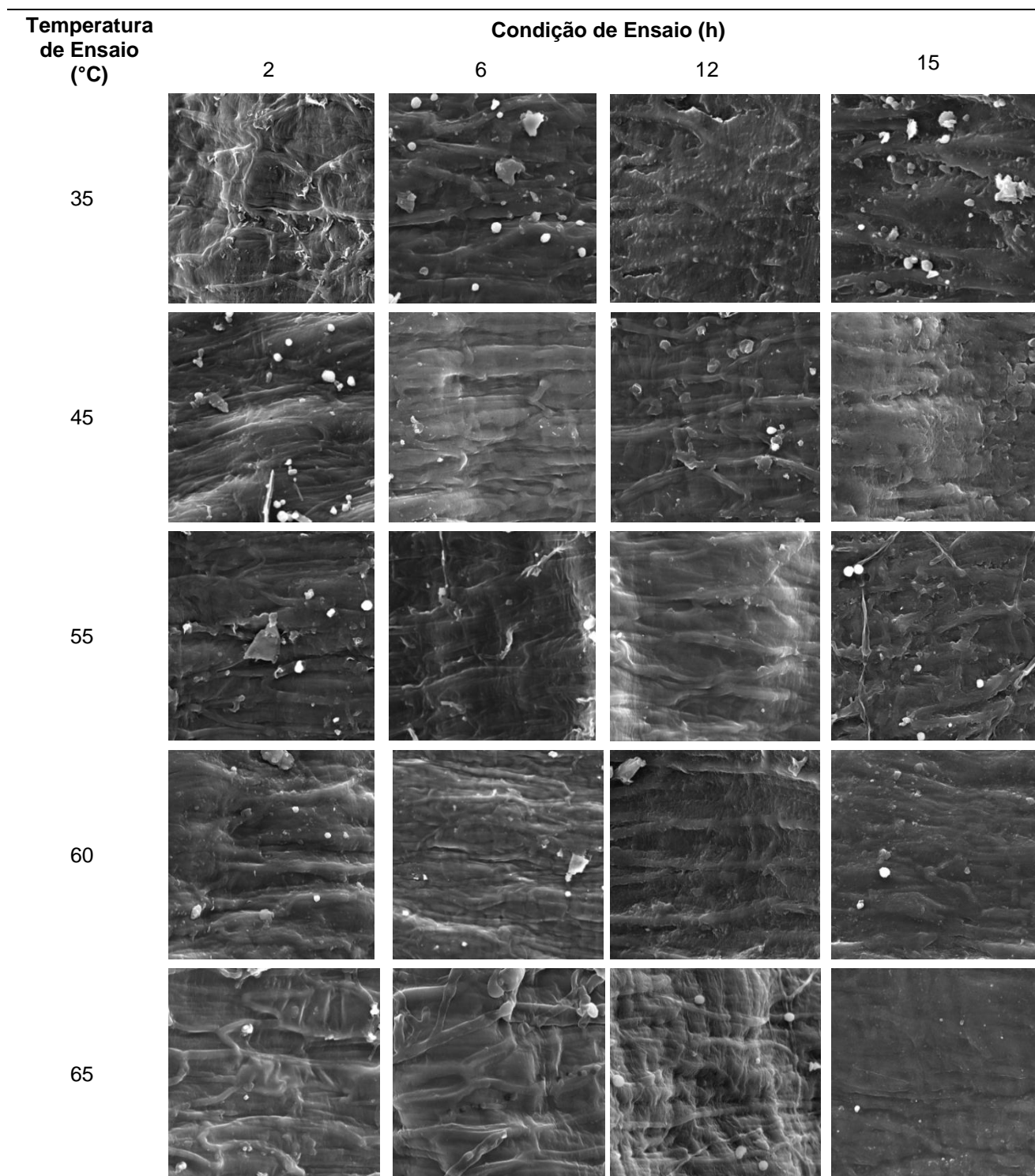


FIGURA 14 - MICROGRAFIAS DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO CULTIVAR IRGA 417 AO LONGO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, AMPLICAÇÃO DE 2KX

De acordo com Sagum e Arcot (2000) e Pineda-Gómez *et al.* (2012) o aquecimento do sistema, na etapa de hidratação do arroz parboilizado, proporciona a ruptura dos complexos de amido e as moléculas, conseqüentemente, adotam orientação aleatória, permitindo que fissuras e espaços intermoleculares no grão sejam preenchidos, possibilitando uma estrutura sólida e de alto grau de compactação. Neste estudo foi possível observar que as amostras submetidas ao processo de hidratação tiveram sua estrutura morfológica reorganizada em relação ao grão *in natura*, resultante da ocorrência da gelatinização. Wu *et al.* (2010) e Pineda-Gómez *et al.* (2012) estudaram o fenômeno da gelatinização para arroz e milho cozido, respectivamente e obtiveram respostas similares, os autores verificaram que o grão gelatinizado expõe estrutura superficial preenchida em comparação com a condição inicial.

Os pesquisadores Tavares *et al.* (1998), McKeivith (2004), Elias *et al.* (2005), Demont *et al.* (2012) e Pascual *et al.* (2013) relatam que na industrialização do arroz parboilizado a maioria dos estabelecimentos produtores aplicam a etapa de hidratação com a finalidade apenas de proporcionar aos grãos a absorção de umidade ideal para desencadeamento do fenômeno da gelatinização. Posteriormente este volume de material é direcionado a autoclavagem ou estufa de modo à concluir o fenômeno.

Em conformidade com a portaria brasileira nº269, de 17 de novembro de 1988 que delimita norma de identidade, qualidade, embalagem e apresentação do arroz; o grão de arroz é considerado gelatinizado quando apresenta, no mínimo, camada externa translúcida e esboço parcial ou total de integração da estrutura física. Como observado nas micrografias, às variedades estudadas apresentaram durante a hidratação condições e características que a enquadraram dentro de um grão gelatinizado. Foi observado que a partir de 2 horas todos os ensaios apresentaram superfície relativamente regular; ou seja, os grânulos de amido foram rompidos, possibilitando a deformação da estrutura morfológica do alimento de modo a se agruparem fortemente, eliminando a porosidade interna existente e conferindo ao produto caráter homogêneo. Assim sendo, desqualificaria o emprego da etapa subsequente à imersão, constituindo para a empresa redução de tempo e de custo.

4.2.5 Avaliação da Estrutura Porosa do Grão

Dados referentes à variação da estrutura porosa do grão durante o processo de imersão foram monitorados pelo método de BET. Condições ensaiadas a 35 e 65°C ao longo do processo de hidratação foram avaliadas quanto à variação da área superficial específica, volume e diâmetro médio dos grãos com base no método BET (Tabela 13).

TABELA 13 - AVALIAÇÃO DA POROSIDADE DOS GRÃOS POR MÉTODO BET

Amostra		IRGA 417			BR-IRGA 409		
		Área superficial específica (m ² /g)	Volume dos poros (.10 ⁻² cc/g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Área superficial específica (m ² /g)	Volume dos poros (.10 ⁻² cc/g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
<i>in-natura</i>		51,30	3,063	16,45	72,52	3,972	16,44
35°C	2h	0,350	6,241	18,95	160,12	3,714	13,93
	6h	156,99	4,126	16,80	83,08	6,568	18,92
	10h	84,93	7,581	16,79	273,63	4,695	18,92
	15h	32,44	3,762	16,45	68,27	2,459	16,82
65°C	2h	81,53	4,737	16,45	107,63	4,904	16,43
	6h	53,04	3,638	16,57	197,84	3,069	16,80
	10h	29,54	1,957	16,59	133,00	3,657	19,05
	15h	130,92	3,293	16,79	47,21	4,292	16,79

Os resultados apresentados na Tabela 13 não exibiram coerência, impedindo a compreensão da variação dos dados em relação ao avanço da imersão. Não é possível, ao menos, comparar informações quanto ao grão *in natura*. Diversas repetições foram realizadas para a amostra BR-IRGA 409 submetida a 35°C sob 2 horas de hidratação; a sequência da área superficial quantificada foi de: 94,44; 26,34; 116,11; 34,69m²/g - variação ampla dentro do mesmo ponto amostral, reflexo da ausência de uniformidade do grão de arroz da mesma variedade. Além disso, é admissível que vestígios de casca, poeira, condição de descascamento, qualidade fisiológica e quantidade do alimento ensaiado, tenham influenciado para dispersão, visto que o método BET é baseado na determinação da quantidade de adsorbato (N₂) necessária para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida. Se o material

analisado, não esboça de forma minuciosa a mesma característica física e qualidade no momento do ensaio, os resultados dispersam.

Vários pesquisadores têm utilizado o método de BET e evidenciado sua eficácia na determinação de parâmetros físicos de superfície de materiais, como cimento, argila, couro e compostos químicos (RARICK *et al.*, 1996; SANTOS *et al.*, 2010; SCHWANKE *et al.*, 2010; SCROCCARO *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2013; MARRA *et al.*, 2014; GUTTERRES; OSÓRIO, 2014). Os resultados obtidos indicam a importância do método para a qualidade do produto; ou seja, deter deste conhecimento proporciona grande efeito nas propriedades mecânicas do material, como: resistência à tensão, dureza e deformação; propriedades físico-químicas; influência nas características de dissolução e na capacidade de retenção de água; nas propriedades de condutividade térmica e difusão.

Apesar dos bons prognósticos na utilização do método, sua aplicação em alimentos é rara e dificultosa, como observado neste trabalho, uma vez que não há forma geométrica definida. Porém, trabalhos embasados em microestruturas de farinha, puderam apresentar resultados coesos. Na pesquisa realizada por Helman e Melvin (1938) e Karatanos e Saravacos (1993), avaliando a estrutura porosa do amido moído, os dados permitiram diferenciar as amostras. Santana *et al.* (2012), Berlin *et al.* (1964) e Bezerra *et al.* (2013) com fibra de laranja, leite em pó e farinha de banana, respectivamente obtiveram respostas que justificaram o efeito da secagem mediante a superfície do material.

4.2.6 Análise Estatística do Processo de Imersão

Dados estatísticos foram obtidos ao nível de 95% de confiança quanto aos parâmetros de hidratação, estabelecendo como hipótese nula (H_0) IRGA 417 equivalente a BR-IRGA 409. Não houve rejeição de H_0 para o ganho de umidade, densidade, volume e raio. Neste contexto, é possível considerar os cultivares equivalentes o suficiente para serem combinados no processo de parboilização, garantindo a qualidade do produto final.

4.3 MODELAGEM EMPÍRICA APLICADA AO PROCESSO DE IMERSÃO

4.3.1 Qualidade de Ajuste e Predição dos Modelos

Em razão dos cultivares apresentarem correlação de 95% de confiança no processo de hidratação, os modelos constituíram ajuste somente à variedade BR-IRGA 409, escolhida de forma aleatória. O modelo de Peleg, de Pilosof *et al.* e de Singh e Kulshrestha (Figura 15), descreveram a etapa de imersão do processo de parboilização com representação dos dados acima de 92% na faixa de aquecimento explorada (Tabela 14).

TABELA 14 - AJUSTE DOS MODELOS EMPÍRICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Modelo	Parâmetros				
	Temperatura (°C)	R ² (%)	RMSE (%X _{bu})	P (%)	SE (%X _{bu})
Peleg	35	96,10	0,657	2,025	0,697
	45	95,05	0,767	2,113	0,814
	55	94,99	0,771	2,270	0,818
	60	93,28	1,103	3,090	1,170
	65	92,49	1,738	4,661	1,843
Pilosof e colaboradores	35	96,10	0,657	2,025	0,697
	45	95,05	0,767	2,113	0,814
	55	94,99	0,771	2,270	0,818
	60	93,28	1,103	3,090	1,170
	65	92,49	1,738	4,661	1,843
Singh e Kulshrestha	35	96,10	0,657	2,025	0,697
	45	95,05	0,767	2,113	0,814
	55	94,99	0,771	2,270	0,818
	60	93,28	1,103	3,090	1,170
	65	92,49	1,738	4,661	1,843
1ª Ordem	35	89,53	1,093	3,232	1,159
	45	88,97	1,316	3,724	1,396
	55	85,21	1,527	4,175	1,620
	60	79,96	1,901	4,980	2,017
	65	77,67	2,202	5,800	2,336
Weibull	35	97,03	0,583	1,885	0,618
	45	97,12	0,594	2,078	0,630
	55	96,59	0,636	2,134	0,674
	60	95,44	0,869	2,571	0,922
	65	93,25	1,724	4,502	1,820

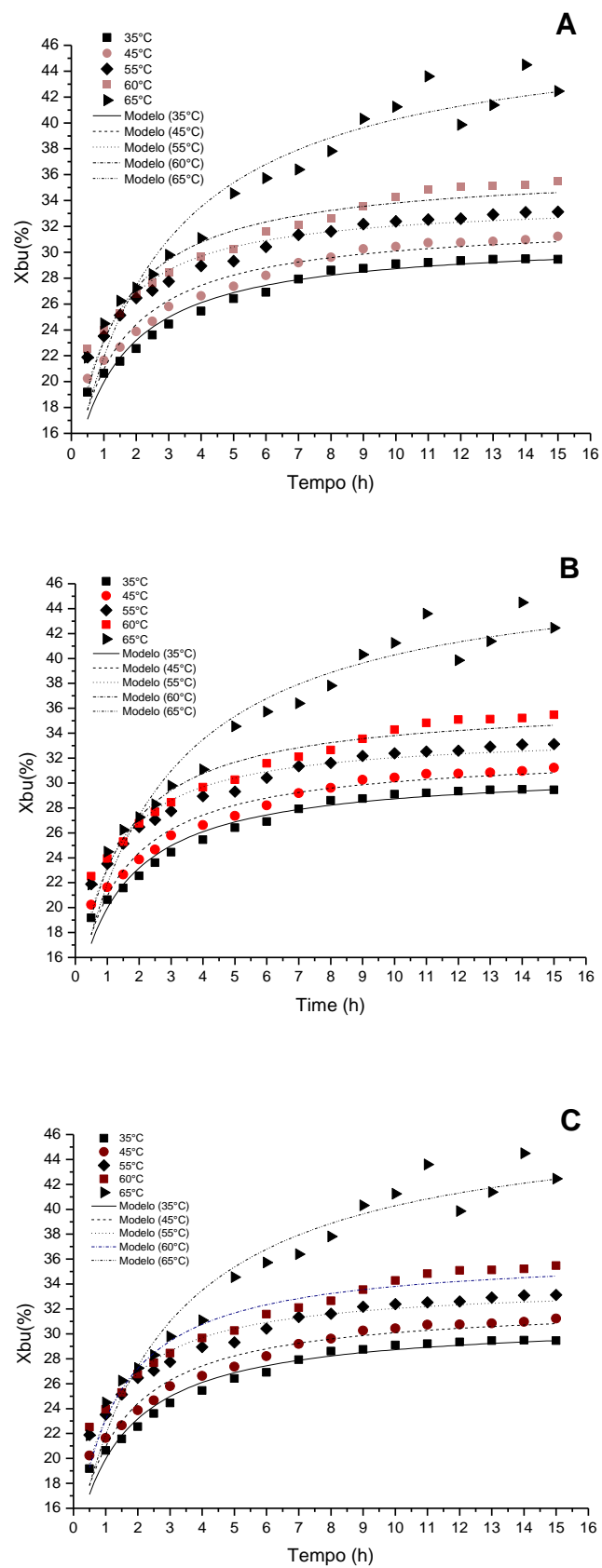


FIGURA 15 - VALORES OBSERVADOS E ESTIMADOS PELO MODELO DE PELEG (A), DE PIILOSOF *et al.* (B) E DE SINGH E KULSHRESTHA (C)

A Isoterma ajustada pelo modelo de Peleg (1988), Pilosof *et al.* (1985) e Singh e Kulshrestha (1987) esboçaram comportamento matemático idêntico (Tabela 14). No trabalho de Sopade *et al.* (2007), com hidratação de concentrado de proteína de soro de leite, foi constatada tais semelhanças. Dos modelos em questão, a aplicabilidade dos três não se justifica, visto que podem, com mesmo grau de qualidade, modelar a cinética de hidratação do arroz parboilizado.

Na Figura 16 é apresentado o ajuste do modelo cinético de 1ª ordem (A) e do modelo de Weibull (B) aos dados experimentais.

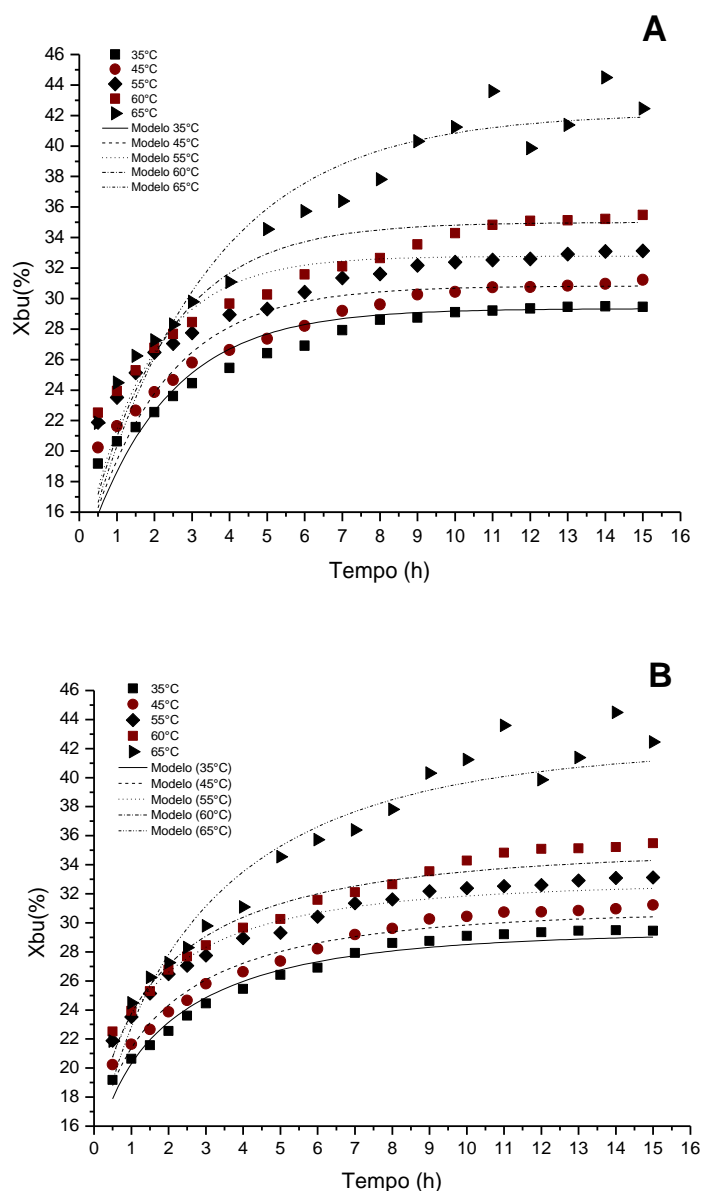


FIGURA 16 - VALORES OBSERVADOS E ESTIMADOS PELO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM (A) E MODELO DE WEIBULL (B)

Foi observado que dentre as cinco equações empíricas exploradas, o modelo de primeira ordem apresentou qualidade de predição inferior aos demais ($77,67\% < R^2 < 89,53\%$), Tabela 14. Entretanto, o ajuste do modelo de Weibull adequou a maior capacidade de representação do ganho de umidade no processo de imersão do arroz em casca, $93,25 < R^2 < 97,12\%$, sendo considerado o modelo de maior capacidade para o delineamento do ajuste do processo de hidratação do arroz parboilizado.

Parâmetros estatísticos possibilitaram confirmar a qualidade das equações matemáticas exploradas quanto sua capacidade preditiva (Tabela 14). Valores de P (erro relativo) estiveram abaixo de 5,8% o que, segundo Resio *et al.* (2006), representa um ajuste satisfatório dos modelos diante da extensão da variação dos dados; o autor considera adequado ajuste até 10% de erro relativo.

Valores de RMSE (raiz quadrada média do erro) e SE (estimativa do desvio padrão) identificaram que os dados experimentais e os valores preditos dispersaram na ordem de 0,657 a $1,843\% X_{bu}$; 1,093 a $2,336\% X_{bu}$ e 0,583 a $1,870\% X_{bu}$ para os modelos de Peleg, 1ª ordem e Weibull, respectivamente. Perez *et al.* (2011) quando estudaram imersão de arroz na faixa de 25 a 55°C empregando o modelo de Peleg, obtiveram valores de RMSE similares, alterando de 0,66 a $2,52\% X_{bu}$ e consideraram o modelo adequado. Botelho *et al.* (2010), contudo, na faixa de imersão de 55 a 75°C obtiveram valores de SE maiores em relação ao observado neste estudo, alternando de 1,51 a $4,15\% X_{bu}$ e ponderaram para coerente qualidade do modelo.

Foi observado que os dados estatísticos aumentaram com o acréscimo do aquecimento do sistema, evidenciando que os modelos melhor simularam os dados experimentais para temperaturas inferiores. Os coeficientes de correlação também confirmaram esta afirmação. Luh e Mickus (1980), Marabi *et al.* (2003), Gowen *et al.* (2007a), Cunningham *et al.* (2007), Prasad *et al.* (2010), Botelho *et al.* (2010), Górnicki *et al.* (2013) e Ghafoor *et al.* (2014) também observaram em seus trabalhos melhor adaptação de modelos empíricos para temperaturas amenas e atribuíram ao fato dos modelos não considerarem em suas equações matemáticas fatores ocorrentes com o aumento da temperatura, como lixiviação de sólidos solúveis.

Na Figura 17 é exposto o gráfico de correspondência entre os valores observados experimentalmente e estimados pelos modelos para a faixa de 35 a 60°C. É possível analisar que, apesar dos modelos empíricos não serem baseados em leis fundamentais, apresentaram bom ajuste, sendo capazes de descrever o processo de hidratação do arroz parboilizado com desvio máximo de $\pm 8\%$ no intervalo de 15 horas. A condição ensaiada a 65°C foi removida, pois o grão apresentou distinção significativa de comportamento após horas de processo neste aquecimento, prejudicando o ajuste do modelo.

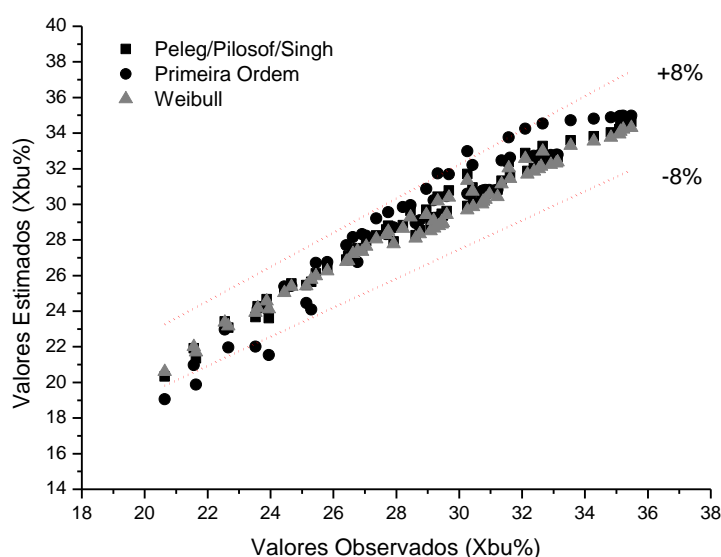


FIGURA 17 - CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELOS MODELOS EMPÍRICOS

Ao ajustar o modelo aos dados experimentais é notória a não correspondência exata dos dados, principalmente para as condições testadas a 65°C; a esta diferença atribuí-se resíduos. A Figura 18 apresenta os resíduos do modelo de Weibull ao testar os dados de 35 a 65°C.

Os pontos estão aleatoriamente distribuídos entorno da reta identidade para condições medianas de umidade (24 a 36% X_{bu}), atendendo o pressuposto de homoscedasticidade. No trabalho de Kashaninejad *et al.* (2009) os resíduos obtidos para o modelo de primeira ordem, testados para o processo de imersão de trigo, não indicaram um padrão visual; os dados estiveram espalhados

aleatoriamente em torno do zero. O mesmo foi constatado por Marabi *et al.* (2003) explorando o modelo de Weibull para reidratação de cenoura. Contudo, neste estudo, determinados resíduos apresentaram insuficiente relação linear entre as variáveis explicativas do processo nas condições de baixa e alta concentração de umidade devido à tendência dos pontos, onde houve detecção de heteroscedasticidade. Esta observação também é averiguada nos ajustes dos modelos (Figuras 15 e 16).

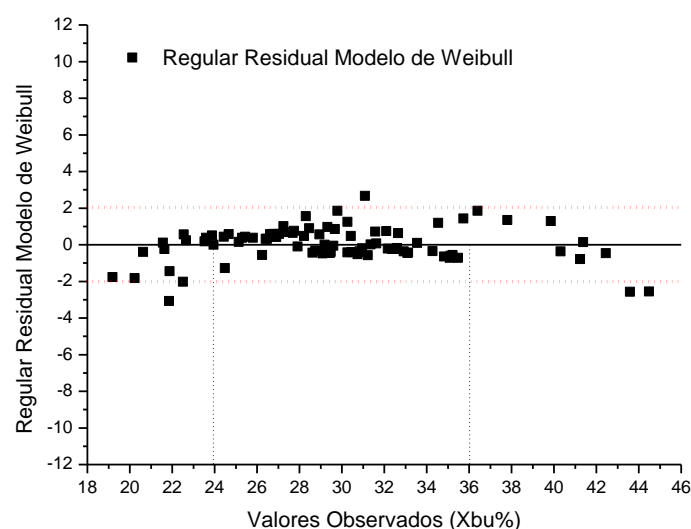


FIGURA 18 – RESÍDUOS GERADOS NA APLICAÇÃO DO MODELO DE WEIBULL

Segundo Marabi *et al.* (2003), Cunningham *et al.* (2007), Botelho *et al.* (2010) e Ghafoor *et al.* (2014) esta tendência é resultado possivelmente da rápida taxa difusão de água que ocorre nos primeiros instantes (início do processo) e pelo rompimento da camada protetora, lixiviação de sólidos solúveis e cozimento do produto para as altas concentrações atingidas a 65°C - fatores de ocorrência não considerados por modelos empíricos.

A pesar dos modelos não terem previsto a ocorrência dos fatores observados, foi averiguada que os resíduos do modelo de Weibull estiveram distribuídos dentro do intervalo de $[-2, 2]$, o que segundo Cunningham *et al.* (2007) e Ghafoor *et al.* (2014) representa um ajuste adequado, aceitável e confiável dos dados do modelo.

4.3.2. Análise dos Parâmetros dos Modelos

Apesar do modelo de Weibull apresentar o melhor ajuste quanto à predição da absorção de umidade na etapa de hidratação, os demais ajustes testados também ofereceram considerável qualidade, remetendo a importância de ponderá-los. Cada modelo adapta parâmetros que expedem informações de acuidade sobre o desenvolvimento do processo de imersão. Por meio da predição dos modelos, as constantes foram extraídas para cultivar BR-IRGA 409, devido as amostras serem estatisticamente iguais.

4.3.2.1 Modelo de Peleg

Mediante os parâmetros C_1 e C_2 do modelo de Peleg, Tabela 15, é possível confirmar a importância de tais para a qualidade de predição do modelo, visto que o erro dos parâmetros foi menor que o próprio valor, imprimindo a necessidade da permanência na equação final.

TABELA 15 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Temperatura (°C)	Parâmetros do modelo			
	BR- IRGA 409			
	$C_1(h.\%X_{bu}^{-1})$	Erro C_1	$C_2(\%X_{bu}^{-1})$	Erro C_2
35	0,0778	0,0059	0,0532	0,0011
45	0,0662	0,0056	0,0496	0,0011
55	0,0456	0,0037	0,0462	0,0008
60	0,0513	0,0053	0,0414	0,0011
65	0,0764	0,0083	0,0281	0,0012

A constante C_1 é inversamente proporcional à temperatura; ou seja, sua sensibilidade à mesma indica o efeito positivo do aumento do aquecimento do sistema sobre a taxa de absorção de água; quanto menor seu valor, maior será a taxa de absorção inicial. Neste trabalho C_1 apresentou média de $0,0635h.\%X_{bu}^{-1}$; no estudo feito por Botelho *et al.* (2010) igualmente com arroz

parboilizado da variedade IRGA 424, na faixa de 35 a 75, os autores deparam média de $0,0993h.X_{bu}^{-1}$.

Por estar relacionada com a transferência de massa, C_1 tem relação com o coeficiente de difusão aparente (TURHAN *et al.*, 2002; MASKAN, 2002; CUNNINGHAM *et al.*, 2007; PEREZ *et al.*, 2011). Botelho *et al.* (2010) observaram que o parâmetro decresceu ao variar a temperatura (35 até 75°C), sugerindo aumento correspondente na taxa de absorção de água inicial. Esta condição foi igualmente averiguada neste estudo ao alterar a temperatura de 35 até 55°C. Todavia, o inverso foi observado a partir de 60°C. Com aumento da temperatura, próximo às condições ideais de cozimento, houve redução da taxa de incorporação de umidade. No estudo de Resende e Corrêa (2007) avaliando feijão, este comportamento foi igualmente verificado, quando a temperatura do processo foi alterada de 40 para 50°C. Segundo Quicazán *et al.* (2012) esta implicação é resultado do efeito da temperatura nos teores de proteínas presente no grão, desnaturando a ponto de perder a capacidade de hidratação inicial.

De acordo com Sopade *et al.* (1992), D'Egidio e Cecchini (1998) e Maskan (2001) o teor de proteína possivelmente é um dos principais componentes responsáveis pela capacidade de absorção de água de grãos e sementes em conjunto com celulose, amido e substâncias pécicas, que também contribuem para o fenômeno de forma significativa. A desnaturação desta composição tende a interferir de forma negativa na velocidade de absorção de água inicial.

A constante C_2 , por sua vez, está relacionada com a capacidade máxima de absorção de água. Quanto menor C_2 , maior será a agilidade de absorção do produto; ou seja, a aplicação de temperaturas mais elevadas tem potencial de acréscimo nesta habilidade.

O parâmetro C_2 (Tabela 15) decresceu em uma relação quadrática com o avanço da temperatura: $4.10^{-5}T^2-0,003T+0,0085$ ($R^2=94,21$). Botelho *et al.* (2010) obtiveram a mesma relação; porém, a equação conseguida foi: $8,6.10^{-5}T^2-0,001T+0,047$. Maskan (2002) Turhan *et al.* (2002), Gowen *et al.* (2007b), Cunningham *et al.* (2007), Botelho *et al.* (2010) e Perez *et al.* (2011) afirmaram que a dependência de C_2 com a temperatura é atribuída ao aumento do teor de água de equilíbrio do produto com o aumento da temperatura de hidratação.

Quando o parâmetro C_2 apresenta dependência com a temperatura, diferentes teores de umidade de equilíbrio são obtidos, para diferentes temperaturas de imersão. A condição de equilíbrio (U_e), para processo de imersão do arroz em casca, foi obtida segundo a Equação 4.1, quando o tempo tende ao infinito.

$$U_e = U_0 + \frac{1}{C_2} \quad (4.1)$$

A Tabela 16 compara os resultados obtidos pelo modelo de Peleg e os dados experimentais quanto ao teor de umidade de equilíbrio. Ao nível de 95% de confiança o modelo de Peleg não se diferenciou dos resultados experimentais de forma geral. Porém, se observado o erro de maneira individual, os ensaios realizados a 65°C apresentaram erro considerável e previsto, erro relativo maior que 10%, remetendo a fatores como perda de sólidos solúveis em virtude da cozedura do grão.

TABELA 16 - COMPARAÇÃO DA UMIDADE DE EQUILÍBRIO ESTIMADA PELO MODELO DE PELEG E A OBTIDA EXPERIMENTALMENTE

Variedade	Temperatura (°C)	Modelo (%b.u.)	Experimental (%b.u.)	Erro Relativo (%)
409	35	31,188	29,133	6,589
	45	32,522	30,827	5,212
	55	34,059	32,776	3,767
	60	36,533	35,004	4,185
	65	47,907	42,166	11,984

4.3.2.2 Modelo de Pilosof e Colaboradores

A constante C_3 do modelo de Pilosof e Colaboradores (Tabela 17), assim como o parâmetro C_2 do modelo de Peleg está relacionada com a capacidade de absorção de água (PILOSOF *et al.*, 1985; PELEG, 1988; TURHAN *et al.*, 2002; RESENDE; CORRÊA, 2007). Quanto maior o parâmetro, maior a taxa de absorção do produto. Como esperado, o parâmetro C_3

aumentou com o avanço da temperatura, descrevendo relação matemática quadrática em função da temperatura aplicada, Tabela 18. Maskan (2002), Fracasso *et al.* (2010) e Quicazán *et al.*, (2012) confirmaram que a habilidade de absorção se eleva com o aumento da temperatura, devido ao efeito do aquecimento sobre as moléculas constituintes do alimento e da água de embebição durante a hidratação, permitindo maior fluxo para o interior do grão.

TABELA 17 - PARÂMETROS DO MODELO DE PILOSOFF *et al.* EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Temperatura (°C)	Parâmetros do modelo			
	BR-IRGA 409			
	C ₃	Erro C ₃	C ₄ (h)	Erro C ₄
35	18,813	0,390	1,463	0,136
45	20,146	0,439	1,334	0,136
55	21,666	0,385	0,989	0,094
60	24,155	0,613	1,239	0,152
65	35,554	1,527	2,715	0,395

TABELA 18 - DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DO MODELO DE PILOSOFF *et al.* COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Parâmetro	Equação	R ² (%)
C ₃	$0,033T^2 - 2,858T + 79,149$	88,99
C ₄	$4.10^{-4}T^3 - 6,1.10^{-2}T^2 + 2,77T - 39,33$	98,81

A constante C₄ representa o tempo necessário para absorver metade da quantidade máxima de água. Não houve relação linear dos dados com o aumento da temperatura, mas sim descrição polinomial de ordem 3 para o parâmetro (Tabela 18). A condição de maior velocidade foi observada a 55°C (0,989h). De acordo com Ghafoor *et al.* (2014) o tempo de absorção é reflexo de características químicas e físicas do produto, as quais são influenciadas pelo aquecimento do sistema, por exemplo, ensaios a 65°C o tempo previsto de absorção foi de 2,715h, mais de 116,16% de alternância para o tempo estimado de 35 a 60°C (Tabela 17). Com aumento da temperatura promove-se a desestabilização da estrutura do amido, acendendo maior capacidade do grão se hidratar e atingir maior umidade de equilíbrio, consequentemente maior tempo para abordar.

4.3.2.3 Modelo de Singh e Kulshrestha

Assim como observado nos modelos de Peleg e Pilosof *et al.*, as constantes do modelo de Singh e Kulshrestha também apresentaram erro desprezível, sendo necessário a permanência das mesmas para garantia da qualidade do ajuste, Tabela 19.

O parâmetro C_5 do modelo é relativo à capacidade do arroz absorver umidade diante das condições testadas. Esta relação foi discutida para o modelo de Peleg (C_2) e Pilosof *et al.* (C_3). Os valores deparados (Tabela 19) aumentaram, seguindo relação quadrática ao variar a temperatura (Tabela 20), sugerindo acréscimo correspondente na taxa de absorção do cultivar.

TABELA 19 - PARÂMETROS DO MODELO DE SINGH E KULSHRESTHA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Temperatura (°C)	Parâmetros do modelo			
	BR-IRGA 409			
	C_5 (% X_{bu})	Erro C_5	C_6 (h.% X_{bu})	Erro C_6
35	18,810	0,389	0,684	0,063
45	20,145	0,438	0,750	0,076
55	21,664	0,384	1,011	0,096
60	24,152	0,611	0,807	0,099
65	35,547	1,521	0,369	0,053

TABELA 20 - DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DO MODELO DE SINGH E KULSHRESTHA COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Parâmetro	Equação	R ² (%)
C_5	$0,033T^2 - 2,861T + 79,220$	88,95
C_6	$-2 \cdot 10^{-4}T^3 + 0,025T^2 - 1,14T + 17,67$	75,89

A constante C_6 , por sua vez, está relacionada com a taxa de absorção de água, como avaliado no parâmetro C_1 do modelo de Peleg, Tabela 19. Logo, quanto maior C_6 , mais rápido será a taxa de absorção inicial do produto. O parâmetro descreveu comportamento polinomial de grau 3 (Tabela 20), tal que a 55°C foi possível atingir o ápice do processo em velocidade (1,011% X_{bu}). Entretanto, quando estudado o processo de 60 a 65°C, houve diminuição, análogo ao observado em C_1 .

4.3.2.4 Modelo de Primeira Ordem

Assim como o parâmetro C_4 do modelo de Pilosof *et al.*, a constante k do modelo cinético de primeira ordem refere-se ao tempo de processo. Quanto maior o coeficiente (k), menor o período de hidratação. Devido à importância do mesmo para a qualidade do modelo, prontamente era aguardado que o erro do parâmetro fosse insignificante (Tabela 21).

A condição de maior eficiência foi observada a 55°C (Tabela 21), reflexo da habilidade do aquecimento do sistema que, ao contrário da observada para as condições térmicas inferiores, permitiram que espaços vazios presentes no alimento fossem preenchidos com umidade rapidamente, entrando em estado de equilíbrio em menor tempo. Ensaio a 60 e 65°C, contudo, aumentaram o período de incorporação de umidade. Acredita-se que o aumento de incorporação de água, em temperaturas elevadas, ocorre devido à maior desestabilização da estrutura do amido, rompendo as ligações de hidrogênio facilmente, permitindo a hidratação da estrutura do grão em camadas mais profundas, estendendo, por conseguinte, o período de processo.

TABELA 21 – COEFICIENTE DO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Temperatura (°C)	Parâmetro do modelo	
	BR-IRGA 409	
	$k(h^{-1})$	Erro k
35	0,465	0,034
45	0,482	0,040
55	0,590	0,054
60	0,480	0,047
65	0,312	0,024

A constante (k) neste trabalho apresentou valor médio de $0,466h^{-1}$. Yadav e Jindal (2007) e Kashaninejad *et al.* (2007), ambos explorando arroz, encontraram valores médios de $0,325h^{-1}$ e $0,189h^{-1}$, respectivamente. Além disso, os autores averiguaram dependência linear com a temperatura. Nesta pesquisa, a relação de k com a temperatura foi polinomial de ordem 3: $-7.10^{-5}T^3+9,1.10^{-3}T^2-0,41T+6,48$, com coeficiente de determinação de 97,07%.

4.3.2.5 Modelo de Weibull

O coeficiente (α) do modelo de Weibull relaciona a capacidade de transferência de umidade nas primeiras horas, assim como o parâmetro C_1 do modelo de Peleg e C_6 do modelo de Singh e Kulshrestha. Ensaios alcançados a 55°C apontaram a maior atividade (Tabela 22). A 55°C o calor foi suficiente para romper a resistência da casca e de maneira ordenada difundir a água sem degenerar os demais componentes do grão. Testes realizados em 65°C, contudo, proporcionaram a absorção inicial mais lenta, resultado da desnaturação de proteínas, acarretando atraso na difusão. Prasad *et al.* (2010) e Quicazán *et al.* (2012) também verificaram uma menor taxa inicial para condições onde houve desnaturação de proteína. Neste trabalho (α) teve comportamento polinomial de ordem 3 com o avanço da temperatura (Tabela 23).

TABELA 22 - PARÂMETRO DO MODELO DE WEIBULL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Temperatura (°C)	Parâmetros do modelo			
	BR-IRGA 409			
	α	Erro α	$\beta(h)$	Erro β
35	0,679	0,040	1,967	0,103
45	0,641	0,040	1,859	0,106
55	0,588	0,033	1,471	0,083
60	0,592	0,041	1,824	0,124
65	0,756	0,069	3,018	0,223

TABELA 23 - DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DO MODELO DE WEIBULL COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO

Parâmetro	Equação	R ² (%)
α	$5 \cdot 10^{-5}T^3 - 0,007T^2 + 0,312T - 3,88$	96,48
β	$0,0043T^2 - 0,4117T + 11,215$	72,71

O coeficiente (β) segundo Cunningham *et al.* (2007) e Ghafoor *et al.* (2014) indica o tempo necessário para obter entorno de 63% do total de absorção. Assim como no parâmetro C_4 do modelo de Piliouf *et al.* (1985) e a constante k do modelo Cinético de Primeira Ordem, a velocidade de absorção

foi sensível à temperatura, alterando a habilidade de difusão ao longo do processo; ou seja, a 55°C foi observado o menor tempo de processo, enquanto a 65°C foi registrado o maior (Tabela 22). O coeficiente apresentou ajuste polinomial de grau 2 com o avanço da temperatura (Tabela 23) e expôs erro insuficiente para sua ausência na equação, assim como o coeficiente α .

4.3.3 Modelos Generalizados para o Processo da Hidratação

Os modelos generalizados correspondem às equações originais de ajuste empregadas neste estudo (Tabela 6); utilizando a relação linear das constantes em função da temperatura para testes realizados de 35 a 60°C para as constantes C_1 , C_2 , C_3 , C_5 e α e de 35 a 55°C para os parâmetros C_4 , C_6 , k e β (Tabela 24). A aplicação de tais modelos é capaz de estimar a taxa de absorção de umidade na etapa de hidratação do arroz parboilizado para diferentes condições de temperatura e tempo de processo.

TABELA 24 -GENERALIZAÇÃO DOS MODELOS

Modelo	Equação Matemática Generalizada	R ² (%)
Peleg (1988)	$U_t = U_0 + \frac{t}{[(-0,0012T + 0,1188) + (-0,0004T + 0,0689)t]}$	C ₁ :88,29 C ₂ :95,28
Pilosof et al. (1985)	$U_t = U_0 + \frac{(0,1981T + 11,542)t}{(-0,0235T + 2,3175) + t}$	C ₃ :91,58 C ₄ :93,76
Singh e Kulshrestha (1987)	$U_t = U_0 + \frac{(0,1976T + 11,56)(0,0163T + 0,0812)t}{(0,0163T + 0,0812)t + 1}$	C ₅ :91,54 C ₆ :89,44
Modelo cinético de 1ª ordem	$U_t = U_s + (U_0 - U_s)e^{[-(0,0063T+0,2311)t]}$	K:84,99
Modelo de distribuição de Weibull	$U_t = \left\{ e^{\left[\frac{t}{(-0,0257T+2,8917)} \right]^{(-0,0038T+0,8107)}} \right\} (U_0 - U_s) + U_s$	β :90,54 α :95,09

A Figura 19 ilustra os resultados das simulações dos modelos generalizados em função do tempo e da temperatura (35 a 60°C), sendo que a

superfície esboçada representa o campo de simulação do modelo, enquanto os pontos discretos correspondem aos valores experimentais obtidos. Observa-se que os modelos generalizados representaram suficientemente as principais tendências do processo de hidratação.

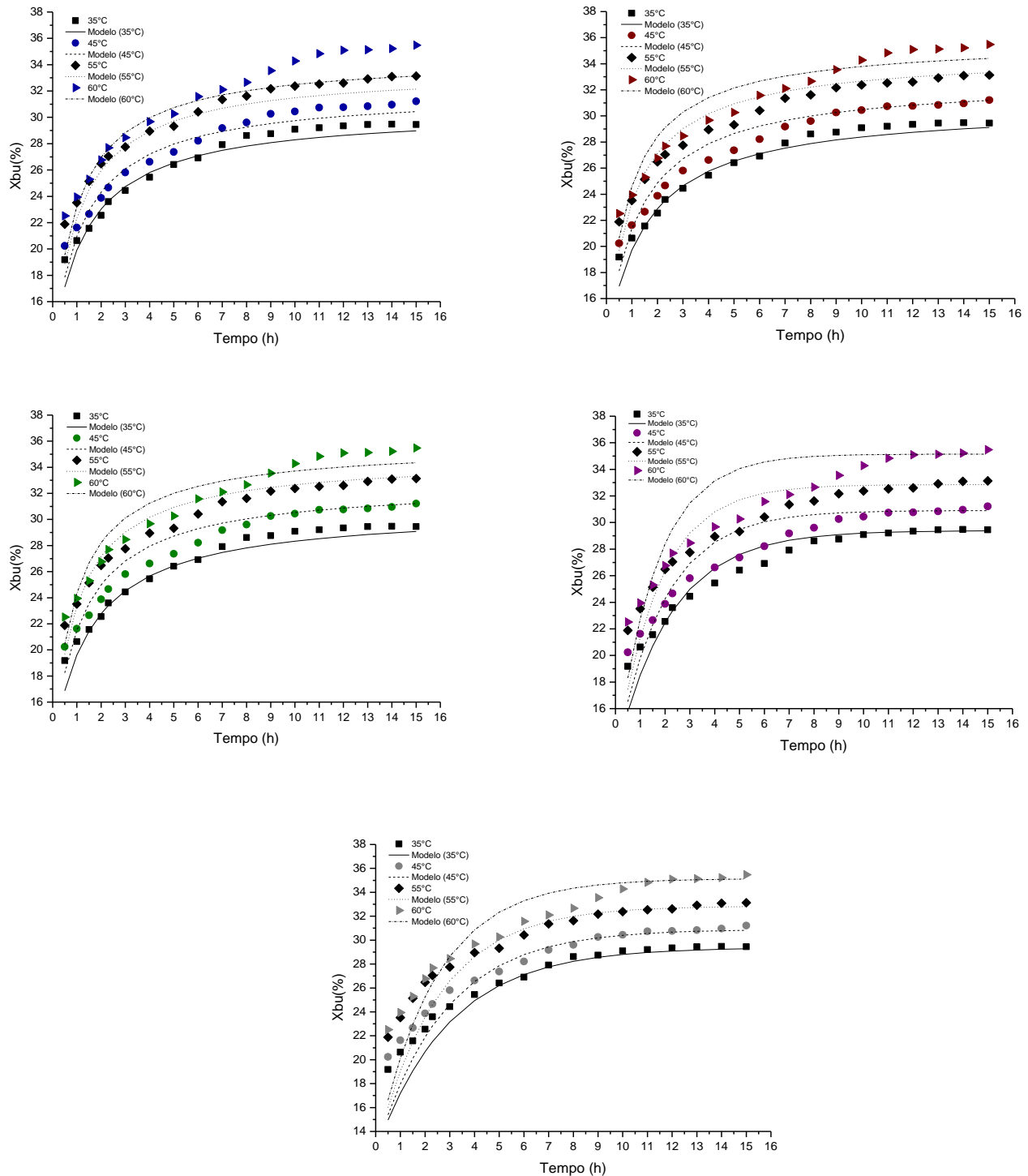


FIGURA 19 - SIMULAÇÃO DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG (AZUL), PILOSOF et al. (VERMELHO), SINGH E KULSHRESTHA (VERDE), MODELO DE PRIMEIRA ORDEM (ROXO) E MODELO DE WEIBULL (CINZA) FRENTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS

Na Tabela 25 são expostos dados estatísticos da qualidade de ajuste dos modelos generalizados. A generalização adequou novas características das observadas para as equações originais, sendo que, os modelos generalizados de Peleg, Pilosof *et al.* e Singh e Kulshrestha não apresentaram correlação matemática, exibindo tendências de predição distintas. A generalização da equação de Singh e Kulshrestha foi a que permitiu a melhor capacidade de ajuste dos dados experimentais de 35 a 60°C ($0,797 \leq SE \leq 1,277\% X_{bu}$ e $2,039 \leq P \leq 3,737\%$), enquanto o modelo reajustado de Weibull, nas mesmas condições, expôs os mais baixos índices de qualidade ($1,704 \leq SE \leq 2,321\% X_{bu}$ e $4,666 \leq P \leq 5,346\%$); contudo, o mesmo modelo, para ensaios a 65°C foi o mais preditivo (SE de $3,407\% X_{bu}$ e P de 8,46%).

TABELA 25 - QUALIDADE DE AJUSTE DOS MODELOS GENERALIZADOS

Temperatura (°C)	Peleg	Pilosof et al	Singh e Kulshrestha	1° Ordem	Weibull
			SE (% X_{bu})		
35	0,766	0,755	0,797	1,188	1,704
45	0,835	0,878	0,918	1,444	1,821
55	1,069	0,943	0,942	1,639	2,299
60	1,588	1,340	1,277	2,165	2,321
65	5,711	7,400	4,906	5,116	3,407
			P(%)		
35	2,316	2,145	2,039	3,129	4,666
45	2,454	2,424	2,568	3,902	4,546
55	2,821	2,500	2,492	3,003	5,273
60	3,702	3,947	3,737	4,984	5,346
65	10,414	19,470	9,699	12,490	8,462

A qualidade dos modelos generalizados frente aos dados experimentais é igualmente observada na Figura 20, revelando desvio máximo de 10%. Este valor é um pouco superior àquele obtido a partir dos ajustes individuais dos modelos originais (8%); porém, ainda se justifica a utilização dos modelos generalizados como ferramenta preliminar para a estimativa de tempos de hidratação necessários para alcançar certo teor de umidade para dada temperatura.

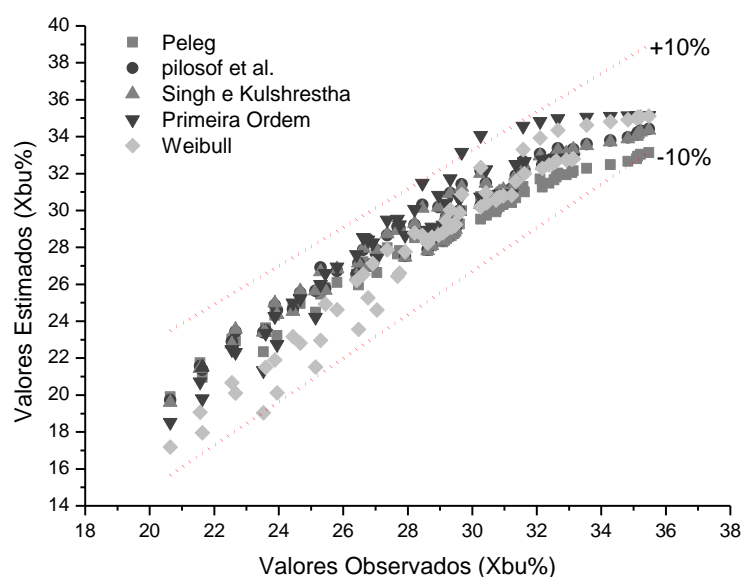


FIGURA 20 - ESQUEMATIZAÇÃO DOS DESVIOS DOS MODELOS GENERALIZADOS

4.4 SÍNTESE DOS RESULTADOS

Na Tabela 26 e na Tabela 27 é apresentada uma síntese dos principais resultados obtidos para o estudo térmico realizado, bem como as características fundamentais alcançadas no processo de hidratação, respectivamente.

TABELA 26 - SÚMULA DOS DADOS OBTIDOS POR INTERMÉDIO DAS ANÁLISES TÉRMICAS

Observação	IRGA 417	BR-IRGA 409
TGA – Degradação Térmica do Grão		
Faixa Ilesa de degradação	Até próximo a 80°C (-1,21%)	Até próximo a 80°C (-1,62%)
Desidratação	86,77°C (-12,71%)	95,15°C (-12,19%)
Oxidação da matéria orgânica e inorgânica	293,97°C (-70,16)	292,14°C (-75,77%)
DSC – Fenômeno da Gelatinização		
Início	26,5°C	31,6°C
Pico	30,2°C	34,2°C
Fim	36,8°C	40,3°C

TABELA 27 - CONDENSAÇÃO DAS INFORMAÇÕES DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

Observação	IRGA 417	BR-IRGA 409
35 a 65°C	Aumento crescente da taxa de absorção com o incremento da temperatura.	Aumento crescente da taxa de absorção com o incremento da temperatura.
65°C	Condição sensível a partir de 10 horas; possibilitou o rompimento da casca, permitindo a perda de sólidos solúveis devido ao cozimento do produto.	Condição sensível a partir de 11 horas; possibilitou o rompimento da casca, permitindo a perda de sólidos solúveis devido ao cozimento do produto.
Densidade	Manteve-se invariável, média de 0,970g/cm ³ .	Manteve-se invariável, média de 0,970g/cm ³ .
Volume	Proporcional à quantidade de umidade absorvida (27,6% de expansão).	Proporcional à quantidade de umidade absorvida (23,5% de expansão).
Raio	Houve tendência no aumento do raio para as condições ensaiadas a 65°C, resultante do rompimento da casca; média de 1,34mm.	Houve tendência no aumento do raio para as condições ensaiadas a 65°C, resultante do rompimento da casca; média de 1,33mm.
Comprimento	Manteve-se variável na faixa de 7,20 a 8,51mm.	Manteve-se variável na faixa de 7,12 a 8,58mm.

As informações relevantes do estudo da variação da estrutura morfológica e porosa dos grãos durante o processo de hidratação, por meio das técnicas de MEV e BET, respectivamente estão relatadas na Tabela 28.

TABELA 28 - DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS INFORMAÇÕES OBTIDAS POR MEIO DAS TÉCNICAS DE MEV E BET

Técnica	IRGA 417	BR-IRGA 409
MEV	Após duas horas de processo, qualquer aquecimento de 35 a 65°C, possibilitou verificar alterações na estrutura morfológica do grão, devido à ocorrência da gelatinização.	Após duas horas de processo, qualquer aquecimento de 35 a 65°C, possibilitou verificar alterações na estrutura morfológica do grão, devido à ocorrência da gelatinização.
BET	Não representativo.	Não representativo.

Na Tabela 29 e na Tabela 30 é apresentado o resumo das informações extraídas da qualidade de ajuste dos modelos abordados na sua forma original (de 35 a 65°C) e dos coeficientes analisados para o processo de hidratação do

arroz parboilizado, respectivamente. Foi observado que determinados coeficientes estiveram correlacionados e exibiram informações similares.

TABELA 29 - RECOPILAÇÃO DA QUALIDADE DE AJUSTE DOS MODELOS EMPÍRICOS PARA AS CONDIÇÕES TESTADAS NA FAIXA DE 35 E 65°C

Modelo	R²(%)	P(%)	SE(%X_{bu})
Primeira Ordem	77,67 a 89,53	3,23 a 5,80	1,16 a 2,34
Peleg; Pilosof <i>et al</i> ; Singh e Kulshresth	92,49 a 96,10	2,03 a 4,66	0,70 a 1,84
Weibull	93,23 a 97,03	1,89 a 4,50	0,62 a 1,82

TABELA 30 - RESUMO DOS COEFICIENTES EXTRAÍDOS DOS MODELOS EMPÍRICOS PARA ENSAIOS DE 35 A 65°C

Modelo	Parâmetro do Modelo	Equação	R ² (%)	Observação	Conclusão
Peleg	C ₁	$1.10^{-5}T^3-0,0014T^2+0,06T-0,81$	99,99	Transferência de água inicial	Acréscimo até ensaios a 55°C, decaindo a taxa até 65°C – provavelmente devido à desnaturação de proteínas.
Weibull	α	$5.10^{-5}T^3-0,007T^2+0,312T-3,88$	96,48		
Singh e Kulshrestha	C ₆	$2.10^{-4}T^3-0,025T^2+1,14T-17,67$	75,89		
Peleg	C ₂	$4.10^{-5}T^2-0,003T+0,0085$	94,21	Capacidade máxima de absorção	Com aumento do aquecimento teve acréscimo na capacidade de absorção - resultado da habilidade do calor desestabilizar a estrutura do amido permitindo maior intumescimento.
Pilosof <i>et al</i>	C ₃	$0,033T^2-2,858T+79,149$	88,99		
Singh e Kulshrestha	C ₅	$0,033T^2-2,861T+79,220$	88,95		
Primeira Ordem	k	$7.10^{-5}T^3-9,1.10^{-3}T^2+0,41T-6,48$	97,07	Tempo de incorporação de umidade	Condição ótima em 55°C; maior tempo observado em 65°C, em virtude de o grão absorver maior quantidade de umidade, sendo necessário intervalo de tempo maior.
Pilosof <i>et al</i>	C ₄	$4.10^{-4}T^3-6,1.10^{-2}T^2+2,77T-39,33$	98,81	Tempo de incorporação de água para atingir mais de 50% de umidade	Condição ótima em 55°C; maior tempo observado em 65°C, em virtude de o grão absorver maior quantidade de umidade, sendo necessário um intervalo de tempo maior.
Weibull	β	$0,0043T^2-0,4117T+11,215$	72,71		

5 CONCLUSÕES

A análise térmica (TGA) não identificou perda de massa significativa na faixa de 25 a 80°C para ambos os cultivares estudados, delimitando a faixa térmica para o processo de parboilização, garantindo a qualidade do produto. Com o aumento da temperatura, as amostras apresentaram duas lesões proeminentes: a primeira, referente à desidratação, ocorreu na temperatura igual a 86,77°C (-12,71% de perda de massa) para IRGA 417 e a 95,15°C (-12,19%) para BR-IRGA 409; a segunda maior deterioração do produto foi pertinente à degradação principal (envolvendo toda a matéria orgânica e inorgânica), a amostra IRGA 417 perdeu -70,16% de massa a 293,97°C, enquanto a 292,14°C foi observado perda -75,77% para BR-IRGA 409.

Na faixa ílesa de deterioração (25 a 80°C), o método de Calorimetria Exploratória Diferencial, identificou o evento endotérmico da gelatinização. Em virtude do alto teor de amilose presente nas amostras a temperatura de ocorrência do fenômeno foi baixa (30,2 e 34,2°C para IRGA 417 e BR-IRGA 409, respectivamente). A entalpia encontrada para o evento da gelatinização foi de 1,53J/g para IRGA 417 e 1,30J/g para o cultivar BR-IRGA 409.

No processo de hidratação a 35 até 60°C, as variedades apresentaram uma alta taxa de absorção inicial, seguido por um percentual mais pausado até estabilização. Contudo, testes a 65°C, identificaram uma característica de processo desfavorável devido ao rompimento da casca, acarretando uma condição irregular ao longo do processo, em virtude da perda de sólidos solúveis para a água de maceração.

Apesar dos resultados de TGA garantirem integridade do alimento até 80°C, o processo de hidratação explorado a 65°C culminou para o rompimento da camada protetora do grão, desencadeando um produto cozido para ambas as variedades após 10 horas de processo. Este resultado é devido ao efeito da combinação de um meio aquoso com elevação de temperatura no processo de embebição, permitindo maior absorção de água pelo alimento, consequentemente fragilizando a casca.

Diante da extensão do processo de hidratação, ambas as variedades apresentaram variação da densidade e do comprimento dos grãos sem

comportamento tendencioso, permanecendo estáveis durante o processo. O volume, porém, foi influenciado pelo ganho de umidade, expondo expansão de 23,5 e 27,6% para BR-IRGA 409 e IRGA 417, concomitantemente. Ao raio, exclusivamente ensaios a 65°C ofertaram uma tendência, resultado do rompimento da casca. A casca nos demais ensaios agiu como regulador, limitando a variação radial.

Micrografias do grão *in natura* se diferenciaram das imagens obtidas para as amostras submetidas às condições de imersão; tal que, espaços intermoleculares foram preenchidos por uma estrutura homogênea, compacta e gelatinizada durante o processo. Após duas horas de embebição e com teor de umidade menor que 30%, qualquer aquecimento (de 35 a 65°C) possibilitou verificar alterações na estrutura morfológica do grão, devido à ocorrência da gelatinização; desqualificando o emprego de uma etapa posterior à hidratação para incidência do mesmo, ofertando para indústria, economia de custo e tempo. Este resultado é coerente com os extraídos do método DSC, que identificaram que ambos os cultivares gelatinizariam a partir de 35°C.

A análise da porosidade, por meio do método de BET, não foi capaz de explicar a variação da estrutura porosa do grão submetido ao processo de hidratação. Este desfecho pode ter sido influenciado pela falta de homogeneidade do arroz dentro do mesmo cultivar, além da presença de detritos de casca e poeira no instante da análise.

Foi averiguado que as amostras apresentaram atributos de suma importância para comportar a combinação no processo de hidratação do arroz parboilizado, visto que houve correlação dos dados obtidos pelas análises térmicas (TGA/DSC). Ademais, ao nível de 95% de confiança, conceberam as mesmas tendências e aspectos perante a variação de umidade, raio, volume e densidade.

Os modelos empíricos abordados tiveram dificuldade de predição dos dados para os instantes iniciais do processo de embebição (de 35 a 65°C), resultante da rápida difusão inicial. Foi verificada, igualmente, a mesma objeção dos modelos para predição das condições de alta concentração de umidade atingidas pelo rompimento da casca (observada a 65°C), onde propiciou a perda de sólidos solúveis. Tais eventos, não puderam ser preditos com extrema qualidade, dado que as equações matemáticas empíricas ajustam

as informações mediante as respostas experimentais, desconsiderando as ocorrências fenomenológicas. No entanto, foi observado que os modelos abrangidos apresentaram aptidão para descrever as condições medianas de umidade.

Apesar do revés dos modelos, o maior erro observado entre os dados experimentais e os preditos foi de 5,8% para uma dispersão das informações de $2,34\%X_{bu}$, exprimindo para a qualidade de predição dos modelos aplicados ao processo, a demais os resíduos estiveram dentro de um intervalo de $[-2,2]$.

O modelo cinético de primeira ordem expôs os menores ajustes ($77,67 \leq R^2 \leq 89,53$), enquanto a equação matemática de Weibull permitiu a mais adequada qualidade de predição ($93,25 \leq R^2 \leq 97,03$). Os modelos de Peleg, Pilosof e colaboradores e o modelo Singh e Kulshrestha estiveram correlacionados matematicamente, não havendo a necessidade da aplicação de tais ao mesmo processo.

Os coeficientes dos modelos exportaram informações anteriormente avistadas no estudo cinético do processo de hidratação, tal que com aumento do aquecimento, houve acréscimo da capacidade máxima de absorção do grão. Condições ensaiadas a 65°C tiveram o ganho de umidade retardado no início do processo, possivelmente resultante da desnaturação de proteínas. Ensaios a 55°C , contudo, proporcionaram o menor tempo de difusão de água para o interior do grão.

Os modelos generalizados representaram satisfatoriamente as principais tendências do processo de hidratação para ensaios de 35 a 60°C , com desvio máximo de 10%, podendo ser utilizado como ferramenta preliminar para a estimativa da etapa de hidratação do processo de parboilização, sem a necessidade de ajuste de nenhum parâmetro. Das equações generalizadas o modelo de Singh e Kulshrestha apresentou a maior capacidade de ajuste dos dados experimentais ($0,797 \leq SE \leq 1,277\%X_{bu}$ e $2,039 \leq P \leq 3,737\%$).

À vista disso, entre as condições observadas neste estudo, qualquer aquecimento permitiu a ocorrência da gelatinização do grão no processo de hidratação. Porém a utilização de ensaios a 35 e a 65°C podem ser prejudiciais à qualidade do produto final, em virtude da probabilidade de contaminação microbiana do material e da desintegração do alimento, respectivamente. Do mesmo modo, ensaios a 65°C permitiram ao grão atingir altos teores de

umidade, sendo necessário maior calor para secagem, aumentando, conseqüentemente, o custo energético. Assim sendo, a fim de atingir eficácia e proporcionar os maiores benefícios à indústria beneficiadora, o processo de hidratação do arroz parboilizado, das variedades exploradas, pode ser realizado a 45, 55 e 60°C. Porém, diante dos dados extraídos dos modelos, a condição testada a 55°C tem a capacidade de minimizar o tempo de processo, além de evitar a contaminação cruzada e garantir a gelatinização do produto na etapa de hidratação sem degenerar qualquer valor nutricional do arroz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDU, A.; BART-PLANGE, A.; DZISI, K. Water Absorption characteristics of Obatanpa and Mamaba Maize Hybrids (*Zea mays*). **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 3, p. 7, 2006.

ABBAS, A.; MURTAZA, S.; ASLAM, F.; KHAWAR, A.; RAFIQUE, S.; NAHEED, S. Effect of Processing on Nutritional Value of Rice (*Oryza sativa*). **World Journal of Medical Sciences**, v. 6, n. 2, p. 68-73, 2011.

ABU-GHANNAM, N.; MCKENNA, B. The application of Peleg's equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L. **Journal of Food Engineering**, v. 32, n. 4, p. 391-401, 1997.

AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S.; AYAD, A.; ALLI, A.; ALVAREZ, P. Effect of high-pressure treatment on rheological, thermal and structural changes in Basmati rice flour slurry. **Journal of Cereal Science**, v. 46, p. 148–156, 2007.

AHROMRIT, A.; LEDWARD, D. A.; NIRANJAN, K. High pressure induced water uptake characteristics of Thai glutinous rice. **Journal of Food Engineering**, v. 72, p. 225–233, 2006.

AHROMRIT, A.; LEDWARD, D. A.; NIRANJAN, K. Kinetics of high pressure facilitated starch gelatinisation in Thai glutinous rice. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 834–841, 2007.

ALI, N.; PANDYA, A. C. Basic Concept of Parboiling of Paddy. **Journal of Agricultural Engineering Research**, n. 19, p. 111-115, 1974.

ALMEIDA, M. M. DE; LIMA, C. R. R. DE C.; QUENCA-GUILLEN, J. S.; FILHO, E. M.; MERCURI, L. P.; SANTORO, M. I. R. M.; KEDOR-HACKMANN, E. R. M. Stability evaluation of tocopheryl acetate and ascorbyl tetraisoalmitate in isolation and incorporated in cosmetic formulations using thermal analysis. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 46, n. 1, p. 129-134, 2010.

AMATO, G. W.; FILHO, S. S. Parboilização de arroz no Brasil. **Lavoura Arrozeira. IRGA**, v. 41, n. 382, p. 9-11, 1991. Relatório técnico.

ANDO, T.; FUJIMOTO, Y.; MORISAKI, S. Analysis of Differential Scanning Calorimetric Data for Reactive Chemicals. **Journal of Hazardous Materials, Elsevier Science Publishers B.V**, v. 28, p. 251-280, 1991.

ANGEL, J. D. M.; VÁSQUEZ, T. G. P.; JUNKES, J. A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1110-1114, 2009.

ANGEL, S. S.; MARTÍNEZ, E. M.; LÓPEZ, A. V. Study of denaturation of corn proteins during storage using differential scanning calorimetry. **Food Chemistry** v. 83, p. 531–540, 2003.

ASSOCIAÇÃO DE ARROZ PARBOILIZADO DO BRASIL - ABIAP. Disponível em: <<http://www.abiap.com.br/ArrozProcesso.php>> Acesso em 17/07/2013.

ARAÚJO, A. A. DE S.; MERCURI, L. P.; SEIXAS, S. R. S.; STORPIRTIS, S.; MATOS, J. DO R. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 269-277, 2006.

BAYRAM, M.; KAYA, A.; ÖNER, M. D. Changes in properties of soaking water during production of soy-bulgar. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 221-230, 2004.

BECKER, B. R.; FRICKE, B. A. **Food thermophysical property models. Int. Comm. Heat and Mass Transfer**, v. 26, n. 5, p. 627-636, 1999.

BECKERT, O. P; MIGUEL, M.H. e MARCOS FILHO, J. Absorção de água e potencial fisiológico em sementes de soja de diferentes tamanhos. **Scientia Agrícola**, v. 57, n. 4, p. 671-675, 2000.

BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol**, v. 37, p. 811–816, 2004.

BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Modeling water uptake in a cereal grain during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 95–100, 2010.

BELLO, M. O.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking. **Food Science and Technology**, v. 40, p. 313–318, 2007.

BERK, Z. Food Process Engineering and Technology (Second Edition). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780124159235>>. Acesso em: 18/10/2013.

BERLIN, E.; HOWARD, N.M.; PALLANSCH, M.J. Surface surface areas of milk powders produced by different drying methods. **Journal of Dairy Science**, v. 47, n. 2, p. 132–138, 1964.

BEZERRA, C.V.; AMANTE, E.R.; OLIVEIRA, D.C.; RODRIGUES, A.M.C.; SILVA, L. H.M. Green banana (*Musa cavendishii*) flour obtained in spouted bed – Effect of drying on physico-chemical, functional and morphological characteristics of the starch. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 241-249, 2013.

BHATTACHARYA, S. Kinetics on Colour Changes in Rice due to Parboiling. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 99-106, 1995.

BILLIRIS, M. A.; SIEBENMORGEN, T. J.; WANG, Y.-J. Rice degree of milling effects on hydration, texture, sensory and energy characteristics. Part 2. Cooking using fixed, water-to-rice ratios. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p. 589–597, 2012.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINS, M. A.; BAPTESTINI, F. M. Análise da hidratação do arroz na parboilização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 713-718, 2010.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; MARTINS, M. A.; BOTELHO, S. C. C.; OLIVEIRA, G. H. H. Effects of the mechanical damage on the water absorption process by corn kernel. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 282-288, 2013.

BRAGA, N. da S.; MORAIS, C. S. B.; ROSSETTO, C. A. V. Hidratação controlada de sementes de pinhão manso. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 3, p. 589-597, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Comissão Técnica de Normas e Padrões**. Normas de identidade, qualidade, embalagem e apresentação do arroz. Brasília, DF, v.8, 25p, n.20/6, 1988.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Determinação do grau de umidade.** In: Regras para análise de sementes. Brasília: SNAD/DNDV/CLAV, cap.7, p.183-190, 1992.

BRIFFAZ, A.; BOHUON, P.; MÉOT, J. M.; DORNIER, M.; MESTRES, C. Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 143–151, 2014.

BRIFFAZ, A.; MESTRES, C.; MATENCIO, F.; PONS, B.; DORNIER, M. Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels during cooking. **Journal of Cereal Science**, v. 58, p. 387-392, 2013.

BRONDANI, G.; VEY, I. H.; MADRUGA, S. R.; TRINDADE, L. L.; VENTURINI, J. C. Diferenciais de custos em culturas de arroz: A experiência do Rio Grande do sul. **Revista Universo Contábil**, v. 2, n. 1, p. 61-74, 2006.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds.** Westport: The AVI Publishing Company, 1992.

CARNEY, J. A. **With Grains in Her Hair: Rice in Colonial Brazil.** London: Frank Cass, 2004.

CARVALHO, J. L. V. Parboilização: O perfil tecnológico de algumas agroindústrias sob a ótica da gelatinização. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE ARROZ , 1998, Goiânia. **Anais:** EMBRAPA – CNPAF, 1998. p. 433-435.

CASTRO, E. DA M. DE; VIEIRA, N. R. DE A.; RABELO, R. R.; SILVA, S. A. DA. **Qualidade de grãos em arroz.** Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. 30p. Relatório técnico.

CAVARIANI, C.; TOLEDO, M. Z.; RODELLA, R. A.; NETO, J. de B. F.; NAKAGAWA, J. Velocidade de hidratação em função de características do tegumento de sementes de soja de diferentes cultivares e localidades. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n. 1, p. 30-39, 2009.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido.** São Paulo: Cargill, 2002. 221p. Relatório técnico.

CHAMPAGNE, E. T. **Rice: Chemistry and technology**. 3. ed. American Association of Cereal Chemists, 2004.

CHESSON, A.; GARDNER, P.T.; WOOD, T.J. Cell wall porosity and available surface area of wheat straw and wheat grain fractions. **Journal Science Food Agricultural**, v. 75, p. 289-295, 1997.

CHIANG, P. Y.; YEH, A. I. Effect of soaking on wet-milling of rice. **Journal of Cereal Science**, v. 35, p. 85-94, 2002.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, quarto levantamento, dezembro 2013**. Brasília: Conab, 2013.

CONDE-PETIT, B., NUESSELI, J., HANDSCHIN, S., ESCHER, F. Comparative characterisation of aqueous starch dispersions by light microscopy, rheometry and iodine binding behaviour. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 5, p. 184-192, 1998.

CORREA, P. C.; SCHWANZ S. F.; JAREN, C.; AFONSO, J. P. C.; ARANA, I. Physical and mechanical properties in rice processing. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 137–142, 2007.

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação de grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, 2007.

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, V. A. S.; PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; OMOTO, E. S.; JORGE, R. M. M. J.; FILHO, R. M.; Aplicação do modelo de Hsu à hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 19-29, 2010.

COUTINHO, M. R. **Modelagem, Simulação e Análise da Hidratação de Grãos de Soja**. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – . Maringá, 2006.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S. ANDRADE, C. M. G. e JORGE, L M. M. Modelagem e Validação da Hidratação de Grãos de Soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 603-610, 2005.

CUNNINGHAM, S. E.; MCMINN, W. A. M.; RICHARDSON, P. S. Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 600-607, 2007.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Disponível em : <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 15/03/2014.

D'EGIDIO, M. G., & CECCHINI, C. Immature wheat grains as functional foods. **Italian Food & Beverage Technology**, v. 14, n. 34, 1998.

DEMONT, M.; ZOSSOU, E.; RUTSAERT, P.; NDOUR, M.; MELE, P. V.; VERBEKE, W.. Consumer valuation of improved rice parboiling technologies in Benin. **Food Quality and Preference**, v. 23, p. 63–70, 2012.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DENARDIN, C. C. **Influência do teor de amilose e beneficiamento do arroz na resposta biológica de ratos**. 162 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Setor de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P.; STORCK, C. R.; NÖRNBERG, J. L. Composição mineral de cultivares de arroz integral, parboilizado e branco. **Alimento e Nutrição**, v. 15, n. 2, p. 125-130, 2004.

DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA DOS ESTADOS UNIDOS – USDA. Relatórios. Disponível em: <<http://www.usdabrazil.org.br/portugues/report.s.asp>>. Acesso em: 5/12/2013.

DERYCKEA, V.; VANDEPUTTEA, G. E.; VERMEYLENA, R.; MANB, DE W.; GODERISC, B.; KOCHD, M. H. J.; DELCOUR, J. A. Starch gelatinization and amylose–lipid interactions during rice parboiling investigated by temperature

resolved wide angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry. **Journal of Cereal Science**, v. 42, p. 334–343, 2005.

DORS, G. C.; PINTO, R. H.; BADIALE-FURLONG, E. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 219-224, 2009.

DORS, G. C.; PINTO, R. H.; BADIALE-FURLONG, E. Parboiled rice: chemical composition and the occurrence of mycotoxins. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 1, p. 172-177, 2011.

ELDIN, A., K., POKORNÝ, J. **Analysis of Lipid Oxidation**, Champaign: Illinois, AOCS PRESS, 2008.

ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G.; SCHIRMER, M. A.; GULARTE, M. A.; FAGUNDES, C. A. A.; AMATO, G. W. **Industrialização de arroz**. Pelotas: Pólo de Alimentos – UFPEL, 2005. 30p. Relatório técnico.

ELIAS, M. C.; LOECK, A.E.; MÜLLER, M.M. **Recomendações, técnicas para colheita, secagem, armazenamento e industrialização de arroz para o sul do Brasil**. Pelotas: Ed. UFPEL, 2001. 40p. Relatório técnico.

ELIAS, M. C.; ROMBALDI, C.V.; SILVA, J.A.; NORA, L.; DIAS, A.R.G. **Industrialização de arroz**. Pelotas: UFPEL - COREDESUL, 1996. 18p. Relatório técnico.

ELIAS, M. C. **Secagem e armazenamento de grãos de milho e de sorgo na propriedade rural**. Pelotas: Pólo de Alimentos – UFPEL, 2003. 84p. Relatório técnico.

ELLEPOLA, S. W., MA, C. Y. Thermal properties of globulin from rice (*Oryza sativa*) seeds. **Food Research International**, v. 39, p. 257–264, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Consumo, Mercado e Comercialização do Arroz no Brasil. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap18.htm>>. Acesso em: 01/10/2013.

FAGUNDES, G. A. **Efeitos do tempo de encharcamento sobre parâmetros de avaliação tecnológica e nutricional de arroz parboilizado**. 75 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

FERRAZ, M. B. M. **Determinação de cinética de hidratação de ervilhas *pisum sativum* desidratadas**. 125 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

FERREIRA, A. L. B. **Desenvolvimento de um secador intermitente de fluxos concorrentes-contracorrentes para arroz parboilizado**. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

FLANDRIN, J. L.; MONTANARI, M. **História da alimentação**. São Paulo: Estação Liberdade, 1998.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. International year of rice, 2004. Disponível em: <<http://www.fao.org/rice2004>>. Acesso em: 13/07/2013.

FRACASSO, A. F. **Cinética de hidratação de soja: estudo comparativo entre soja transgênica e convencional**. 125 f. Dissertação (Engenharia de Alimentos), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FRACASSO, F. A.; MARQUES, B. C.; ZANONCINE, B.; PINTO, H.; MARTELLI, L. B.; RIBANI, R. H.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Estudo da cinética da hidratação de soja transgênica. **XVIII COBEQ – Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2010.

FRANCO, G. **Tabela de Composição Química dos Alimentos**. São Paulo: Editora Ateneu, 1995.

FULLER, D. Q.; SATO, Y.; CASTILLO, C.; QIN, L.; WEISSKOPF, A. R.; KINGWELL-BANHAM, E. J.; SONG, J.; AHN, S.; ETEN, J. V. Consilience of genetics and archaeobotany in the entangled history of rice. **Archaeological and Anthropological Sciences**, v. 2, n. 2, p. 115-131, 2010.

GENKAWA, T.; TANAKA, F.; HAMANAKA, D.; UCHINO, T. Incidence of open crack formation in short-grain polished rice during soaking in water at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 103, p. 457–463, 2011.

GHAFOOR M.; MISRA, N. N.; MAHADEVAN, K.; TIWARI, B. K. Ultrasound assisted hydration of navy beans (*Phaseolus vulgaris*). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 409–414, 2014.

GHASEMI, E.; MOSAVIAN, M. T. H.; KHODAPARAST, M. H. H. Effect of Stewing in Cooking Step on Textural and Morphological Properties of Cooked Rice. **Rice Science**, v. 16, n. 3, p. 243–246, 2009.

GONÇALVES, R. F. B.; SILVA, R. P.; ROCCO, J. A. F. F.; IHA, K.; **Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate – AP/HTPB Binder**. Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – CTA, São José dos Campos, 2008. Relatório técnico.

GÓRNICKI K.; KALETA, A.; WINICZENKO, R.; CHOJNACKA, A.; JANASZEK, M. Some Remarks on Modelling of Mass Transfer Kinetics During Rehydration of Dried Fruits and Vegetables. **Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling**, v. 16, p. 431-458, 2013.

GOWEN, A.; GHANNAM, A. N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum* L.) - The effect of blanching pre.treatment on water intake and texture kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 810-819, 2007a.

GOWEN, A.; GHANNAM, A. N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. The influence of pre-blanching on the water absorption kinetics of soybeans. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 965–971, 2007b.

GUTTERRES, M.; OSÓRIO, T. DA S. Métodos analíticos especiais aplicados ao couro. Disponível em: <<http://www.aaqtc.org.ar/congresos/buenosaires2004/pdf/Trabajo12.pdf>>. Acesso em: 12/07/2014.

HAN, J. A.; LIM, S. T. Effect of Presoaking on Textural, Thermal, and Digestive Properties of Cooked Brown Rice. **Cereal Chemical**, v. 86, n. 1, p. 100–105, 2009.

HARALAMPU, S. G. Resistant starch – a review of the physical properties and biological impact of RS₃. **Carbohydr Polym**, v. 41, p. 285-292, 2000.

HAWTHORNE, W. **Rethinking the History of Rice Culture in the Seventeenth- and Eighteenth-Century Atlantic**. American Historical, AHR Exchange, 2010.

HAZRA, A.; ALEXANDER, K.; DOLLIMORE, D.; RIGA, A. Characterization of some essential oils and their key components. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 317 –330, 2004.

HEINEMANN, R. J.B.; FAGUNDES, P. L.; PINTO, E. A.; PENTEADO, M. V. C.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 287-296, 2005.

HELMAN, N.N.; MELVIN, E.H. Surface area of starch and its role in water sorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p. 5186-5188, 1938.

HWANG, S.; CHENG, Y.; CHANG, C.; LUR, H.; LIN, T. Magnetic resonance imaging and analyses of tempering processes in rice kernels. **Journal of Cereal Science**, v. 50, p. 36–42, 2009.

IGATHINATHANE, C.; CHATTOPADHYAY, P. K.; PORDESIMO L. O. Combination soaking procedure for rough rice parboiling. **Transactions of the ASAE**, v. 48, n. 2, p. 665-671, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo: IAL, v.1, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Pesquisa de Orçamentos Familiares. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/pesquisas/pesquisa_resultados.php?id_pesquisa=25>. Acesso em: 25/06/2013.

INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ – IRGA. Cultivares. Disponível em: <<http://irga.rs.gov.br>>. Acesso em: 22/08/2013.

IONASHIRO, M. G. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Editorial Giz. 2004. Relatório Técnico.

JAGER, H. J.; PRINSLOO, L. C. The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 376, p. 187-196, 2001.

JANKOVIC, B. Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 621–629, 2013.

JENKINS, D. J. A; WOLEVER, T. M. S; JENKINS, A. L. Starchy foods and glycemic index. **Diabetes Care**, v. 11, n. 2, p. 149-159, 1988.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 182–188, 2009.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 103-110, 2002.

KADAN, R. S., & PEPPERMAN, A. B. Physicochemical properties of starch in extruded rice flours. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 4, p. 476–480, 2002.

KAR, N.; JAIN, R. K.; SRIVASTAV, P. P. Parboiling of husked rice. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 17–22, 1999.

KARATANOS, V.T.; SARAVACOS, G.D. Porosity and pore size distribution of starch materials. **Journal Food Engineering**, v. 18, n. 3, 1993.

KASHANINEJAD, M.; DEHGHANI, A. A.; KASHIRI, M. Modeling of wheat soaking using two artificial neural networks (MLP and RBF). **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 602–607, 2009.

KASHANINEJAD, M.; MAGHSOUDLOU, Y.; RAFIEE, S.; KHOMEIRI, M. Study of hydration kinetics and density changes of rice (Tarom Mahali) during hydrothermal processing. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 1383–1390, 2007.

KASHIRI, M.; KASHANINEJAD, M.; AGHAJANI N. Modeling water absorption of sorghum during soaking. **Latin American Applied Research**, v. 40, p. 383-388, 2010.

KENKEL, J. **Analytical Chemistry for Technicians**. 3 ed. Lewis Publishers is an imprint of CRC Press, 2003.

KENNEDY, G.; BURLINGAME, B.; NGUYEN, N. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, v. 51, p. 33-42, 2002.

KORNARZYNSKI, K.; PIETRUSZEWSKI, S.; LACEK, R. Measurement of the water absorption rate in wheat grain. **International Agrophysics**, v. 16, p. 33-36, 2002.

KOVACH, M. J.; SWEENEY, M. T.; MCCOUCH, S. R. New insights into the history of rice domestication. **TRENDS in Genetics**, v. 23, n. 11, p. 578-587, 2007.

KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 1, p. 1–7, 2003.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 123, n. 1, p. 288-292, 2005.

LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; PIERUCCI, A. P. T. Estudo do Amido de Farinhas Comerciais Comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.

LEIVA, R. R. C.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. 2006. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão em óleos combustíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 940 – 946.

LUH, B. S.; MICKUS, R. R. **Parboiled rice**. In: LUH, B.S. (Ed.). Rice: production and utilization. Westport: CTAVI. 1980.

MACHADO, M. F.; OLIVEIRA, F. A. R.; CUNHA, L. M. Effect of milk fat and total solids concentration on the kinetics of moisture uptake by ready-to-eat breakfast cereal. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 34, p. 47-57, 1999.

MANNHEIMER W.A; SCHMIDT P.F.; VANDER VOORT G.F.; WILLIAMS D.B.

Microscopia dos Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia, 221p. 2002. Relatório técnico.

MANSARAY, K. G., GHALY, A. E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric **Analysis Biomass and Bioenergy**, v. 17, p. 19-31, 1999.

MANTA, D. B. **Qualidade nutricional do arroz nativo (*Oryza Latifolia*) da região Pantanal do Mato Grosso do Sul, parboilizado.** 53 f. Dissertação (Mestrado em Saúde) – Programa de Pós-Graduação em Saúde e desenvolvimento na Região Centro-Oeste, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

MARABI, A.; LIVINGS, S; JACOBSON, M.; SAGUY, I. S. Normalized Weibull distribution for modeling rehydration of food particulates. **Eur Food Res Technol**, v. 217, p. 311–318, 2003.

MARQUES, B. C.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. . Hydration kinetics, physicochemical composition, and textural changes of transgenic corn kernels of flint, semi-flint, and dent varieties. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 34, p. 88-93, 2014.

MARRA, K. R.; SOREGHAN, G. S.; MADDEN, M. E. E.; KEISER, L. J.; HALL, B. L. Trends in grain size and BET surface area in cold–arid versus warm–semiarid fluvial systems. **Geomorphology**, v. 206, p. 483–491, 2014.

MARSHALL, W .E.; WADSWORTH, J. I. **Rice science and technology.** New York: Marcel Dekker, 1994.

MARTINEZ, E. S. M. **Efeito de algumas variáveis operacionais nas características de qualidade do arroz parboilizado convencionalmente e por micro-ondas.** 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos e agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.

MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F.; MEDINA, L. M. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz: guía de estudio.** 3. ed. Cali: Centro Internacional de Agricultura Tropical, 1989.

MASKAN, M. Effect of maturation and processing on water uptake characteristics of wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 51-57, 2001.

MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 337-341, 2002.

MATOS, F. C. **Estudo da decomposição térmica de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2012.

MCKEVITH, B. Nutritional aspects of cereals. **Nutrition Bulletin**, v.29, n. 2, p. 111-142, 2004.

MIAH, M. A. K., HAQUE, A., DOUGLASS, M. P., & CLARKE, B. Parboiling of rice. Part II: Effect of hot soaking time on the degree of starch gelatinization. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 539–545, 2002.

MOHORIC, A.; VERGELDT, F.; GERKEMA, E.; JAGER, A.; DUYNHOVEN, J. V.; DALEN, G. V.; AS, H. V. Magnetic resonance imaging of single rice kernels during cooking. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 171, p 157–162, 2004.

MONKS, J. L. F.; VANIER, N. L.; CASARIL, J.; BERTOIA, R. M.; OLIVEIRA, M.; GOMES, C. B.; CARVALHO, M. P.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Effects of milling on proximate composition, folic acid, fatty acids and technological properties of rice. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, p. 73-79, 2013.

MONTANUCI, F.; D.; JORGE, L. M. de M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 4, p. 690-698, 2013.

MUTHUKUMARAPPAN, K., JINDAL, V. K., & GUNASEKARAN, S. Volumetric changes in rice kernels during desorption and adsorption. **Transactions of ASAE**, v. 35, n. 1, p. 235-241, 1992.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**. v.11, p. 901-909, 1987.

NICOLIN, D. J.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Stefan Problem Approach Applied to the Diffusion Process in Grain Hydration. **Transport in Porous Media**, v. 102, p. 387-402, 2014.

NICOLIN, D. J.; MARCONDES, B. L.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. J. Comparação de modelos fenomenológicos para a hidratação de grãos de soja. **VII EPCC** – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar, 2011.

OFFICIAL **Methods of Analysis of AOAC International**. William Horwitz. 17. ed. Gaithersburg: AOAC, 2000.

OLIVEIRA, A. L.; COLNAGHI, B. C.; SILVA, E. S.; GOUVEA, I. R.; VIEIRA, R. L.; AUGUSTO, P. E. D. Modelling the effect of temperature on the hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*). **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 417–420, 2013.

OMOTO, E. S. **Modelagem da hidratação de grãos de ervilha segundo a hipótese de volume constante**. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007.

OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M. J.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12-18, 2009.

PADILLA, A. L. **Análisis multivariado aplicado a procesos para el aprovechamiento de residuos agroindustriales de naranja (*Citrus sinensis* variedad valencia)**. 188 f. Tese (Doutorado) – Universidad de Antioquia, Medellín, 2012.

PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1155–1164, 2005.

PASCUAL, C. S. C. I. **Efeitos da parboilização do arroz (*Oryza sativa* L.) integral sobre os compostos bioativos e a disponibilidade do amido**. 116 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PASCUAL, C. S. C. I.; MASSARETTO, I. L.; KAWASSAKI, F.; BARROS, R. M. C.; NOLDIN, J. A.; MARQUEZ, U. M. L. Effects of parboiling, storage and cooking on the levels of tocopherols, tocotrienols and γ -oryzanol in brown rice (*Oryza sativa* L.). **Food Research International**, v. 50, p. 676-681, 2013.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, p. 1216-1217, 1988.

PEREIRA, J. A. **Cultura do arroz no Brasil: Subsídios para a sua história**. 1. ed. Teresina: Embrapa, 2002.

PEREZ, J. H.; TANAKA, F.; UCHINO, T. Comparative 3D simulation on water absorption and hygroscopic swelling in japonica rice grains under various isothermal soaking conditions. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2615–2623, 2011.

PEREZ, J. H.; TANAKA, F.; UCHINO, T. Modeling of mass transfer and initiation of hygroscopically induced cracks in rice grains in a thermally controlled soaking condition: With dependency of diffusion coefficient to moisture content and temperature – A 3D finite element approach. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 519–527, 2012.

PESSOA, M. C. **Eficácia do consumo de arroz fortificado com ferro no tratamento de crianças com anemia carencial**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem) - Programa de Pós-Graduação da Escola de Enfermagem, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

PILOSOF, A. M. R.; BOQUET, R.; BATHOLOMAI, G. B. Kinetics of water uptake by food powders. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 278–282, 1985.

PINEDA-GÓMEZ, P.; ROSALES-RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Modeling calcium and water intake in threshed corn grain during thermo-alkaline treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p. 434–441, 2012.

PINTO, A. L.; LOPES, A. M. **Textura e relações de orientação: deformação plástica, recristalização e crescimento de grão**. 2 ed, São Paulo: IPEN, 2003.

PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of *Cicer arietinum* splits. **Food Research International**, v. 43, p. 483–488, 2010.

QUICAZÁN, M. C.; CAICEDO, L. A.; CUENCA, M. Applying Peleg's equation to modelling the kinetics of solid hydration and migration during soybean soaking. **Ingeniería e Investigación**, v. 32, n. 3, p. 53-57, 2012.

RARICK, R. L.; THOMAS, J. J.; CHRISTENSEN, B. J.; JENNINGS, H. M. Deterioration of the Nitrogen BET Surface Area of Dried Cement Paste with Storage Time. **Technical Notes**. v. 3, p. 72-75, 1996.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C. Modelagem matemática do processo de hidratação de sementes de feijão. **Acta Scientiarum. Agronomy**. Maringá, v. 29, n. 3, p. 373-378, 2007.

RESENDE, J. V.; SILVEIRA JR., V. Medidas da condutividade térmica efetiva em modelos de polpas de frutas no estado congelado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 177-183, 2002.

RESIO, A. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Hydration kinetics of amaranth grain. **Journal of Food Engineering** v. 72, p. 247–253, 2006.

ROCA, E.; GUILLARD, V.; BROYART, B.; GUILBERT, S.; GONTARD, N. Effective moisture diffusivity modeling food structure and hygroscopicity. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1428-1437, 2008.

ROCHA, C. R. **Aplicação de microondas na parboilização de arroz**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RODRIGUES, A. O. **Arroz Parboilizado: Características e processamento**. Departamento de Ciência dos Alimentos. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2008.

ROOZENDAAL, H.; ABU-HARDAN, M.; FRAZIER, R. A. Thermogravimetric analysis of water release from wheat flour and wheat bran suspensions. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 606–611, 2012.

SAAD, Z.; SCOTT, E.P. Estimation of temperature dependent thermal properties of basic food solutions during freezing. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 1-19, 1996.

SANTANA, M. DE F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. DE O.; GASPARETTO, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.

SANTOS, R. L. P.; VIEIRA, D. A.; SILVA, A. T. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. C.; JÚNIOR, C. A.; SASAKI, J. M. Efeito do combustível nas características morfológica e estrutural de ferritas mn-zn sintetizadas por reação de combustão. **VI Congresso Nacional De Engenharia Mecânica**. Campina Grande, 2010.

SAYAR, S.; TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S. Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water.starch reaction. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 91-98, 2001.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo si-mcm-41 e al-mcm-41. **Perspectiva**, v. 34, n. 127, p. 99-104, 2010.

SCHOONMAN, A.; MAYOR, G.; DILLMANN, M.; BISPERINK, C.; UBBINK, J. The microstructure of foamed maltodextrin/ sodium caseinate powders: a comparative study by microscopy and physical techniques. **Food Research International**, v. 34, p. 913-929, 2001.

SCROCCARO, K. I.; TANOBE, V. O. DE A. CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I. Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica – parte i: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1343-1347, 2012.

SHANTHILAL, J. ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Computational and Numerical Modeling of Rice Hydration and Dehydration, **Food Science and Technology**, v. 31, p. 100-117, 2013.

SHITTU, T. A.; AWONORIN, S. O.; RAJI, A. O. Evaluating some empirical models for predicting water absorption in African breadfruit (*Treculia africana*) seeds. **International Journal of Food Properties**, v. 7, p. 585–602, 2004.

SHITTU, T. A.; OLANIYI, M. B.; OYEKANMI, A. A.; OKELEYE, K. A. Physical and Water Absorption Characteristics of Some Improved Rice Varieties. **Food Bioprocess Technol**, v. 5, p. 298–309, 2012.

SILVA, L. H. **Umidade inicial dos grãos e parâmetros hidrotérmicos sobre a água de encharcamento e o desempenho industrial do arroz na parboilização.** 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, 2003.

SILVA, M. A.; SANCHES, C.; AMANTE, E. R. Prevention of hydrolytic rancidity in rice bran. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 487-491, 2006.

SILVA, M. V. **A cultura do arroz.** 2. ed. Lisboa: Livraria clássica editora, 1983.

SIMON, J. C.; WOESTE, F. E. A system-independent numerical method to obtain maximum likelihood estimates of the three parameter Weibull distribution. **Transactions of the ASAE**, v. 23, p. 955-958, 1980.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE ARROZ NO ESTADO DE SANTA CATARINA, SINDARROZ-SC. Arroz x Nutrição. Disponível em: <http://www.sindarroz-sc.com.br/default.php?pg=conteudo_2010&area=Nutri%E7%E3o>. Acesso em: 13/07/2013.

SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains, **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, p. 1538-1541, 1987.

SOPADE, P. A.; AJISEGIRIB, E. S.; BADAU, M. H. The Use of Peleg's Equation to Model Water Absorption in Some Cereal Grains During Soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 15, n. 4, p. 269-283, 1992.

SOPADE P. A.; XUN, P. Y.; HALLEY, P. J.; HARDIN, M. Equivalence of the Peleg, Pilonis and Singh-Kulshrestha models for water absorption in food, **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 730-734, 2007.

SPIGNO, G.; FAVERI, D. M. Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 337-344, 2004.

STEFANI, P. M.; GARCIA, D.; LOPEZ, J.; JIMENEZ, A. Thermogravimetric Analysis Of Composites Obtained From Sintering Of Rice Husk-Scrap Tire Mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, p. 315-320, 2005.

SAGUM, R., ARCOT, J. Effect of domestic processing methods on the starch, non-starch polysaccharides and in vitro starch and protein digestibility of three varieties of rice with varying levels of amylose. **Food Chemistry**, v. 70, p. 107–111. 2000.

STEFFE, J. R.; SINGH, R. P. Note of volumetric reduction of short grain rice during drying. **Cereal Chemistry**, v. 57, p. 148–150, 1980.

STORCK, C R.; SILVA, Leila P. da; COMARELLA, Carine G. Influência do processamento na composição Nutricional de grãos de arroz. **Alimento e Nutrição**, v.16, n.3, p. 259-264, 2005.

STORCK, C. R. **Variação na Composição Química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Setor de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

TAGAWA, A.; MURAMATSU, Y.; NAGASUNA, T.; YANO, A.; IIMOTO, M.; MURATA, S. Water absorption characteristics of wheat and barley during soaking. **Transactions of ASAE**, v. 46, n. 2, p. 361–366, 2003.

TAIWO K. A.; AKANBI, C. T.; AJIBOLA, O. O. Regression relationships for the soaking and cooking properties of two cowpea varieties. **Journal of Food Engineering**, v. 37, n. 3, p. 331–344, 1998.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends in Food Science & Technology**, p. 312–318, 2002.

TAVARES, A. F. S.; ELIAS, M. C.; ROMBALDI, C. V.; NORA, L. Grau de polimento e propriedades funcionais do arroz. **Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 8, n. 16, p. 1871-1874. 1998.

TIAN, Y.; LI, Y.; XU, X.; JIN, Z. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA). **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 1165–1168, 2011.

TIJSKENS, L. M. M.; HERTOOG, M.L.A.T.M.; NICOLAI, B. M. Food process modeling. **Woodhead Publishing Limited and CRC Press**: Cambridge e Boca Raton, 2001.

THAKUR, A.; GUPTA, A. K. Water absorption characteristics of paddy, brown rice and husk during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 252–257, 2006.

TORRES, M. D.; MOREIRA, R.; CHENLO, F.; MOREL, M. H. Effect of water and guar gum content on thermal properties of chestnut flour and its starch. **Food Hydrocolloids**, v. 33, p. 192-198, 2013.

TURHAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 53, n. 2, p. 153-159, 2002.

VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R. P. **Handbook of food engineering practice**. Boca Raton: CRC Press, 1997.

VERMA, R. C.; PRASAD, S. Kinetics of absorption of water by maize grains. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 4, p. 395–400, 1999.

VUE, R.; WARING, S. Functionality of resistant starch in food applications. **Cereal Food World**, v. 43, n. 9, p. 690-695, 1998.

WALTER, M.; MARCHEZANII, E.; AVILA, L. A. de. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

WARDHANI, D. H.; VÁZQUEZ, J. A.; PANDIELLA, S. S. Kinetics of daidzin and genistin transformations and water absorption during soybean soaking at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 111, p. 13–19, 2008.

WEBB, P. A. Volume and density determinations for particle technologists. Micromeritics. Disponível em: <www.micromeritics.com>. Acesso em: 22/05/2014.

WEIBULL, W. A statistical theory of the strength of materials. **Ingeniors Vetenskaps Akademien**, v. 151-3, p. 45-55, 1939.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES G. V. e MARCHETTO O. **Apostila de Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002. Relatório técnico.

WITEK, M.; WEGLARZ, W. P.; JONG, L. de; DALEN, G. van; BLONK, J. C. G.; HEUSSEN, P.; VELZEN, E. Van; VAN AS, H.; DUYNHOVEN, J. VAN. The structural and hydration properties of heat-treated rice studied at multiple length scales. **Food Chemistry**, v. 120, p. 1031–1040, 2010.

WU, Y.; CHEN, Z.; LI, X.; WANG, Z. Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 492–497, 2010.

YADAV, B. K.; JINDAL, V. K. Modeling changes in milled rice (*Oryza sativa* L.) kernel dimensions during soaking by image analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 359–369, 2007.

YILDIRIM A.; ONER, M. D.; BAYRAM, M. Fitting Fick's model to analyze water diffusion into chickpeas during soaking with ultrasound treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 134–142, 2011.

ZHAOSHENG, Y.; XIAOQIAN, M.; AO, L. Thermogravimetric analysis of rice and wheat straw catalytic combustion in air- and oxygen-enriched atmospheres. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 561–566, 2009.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, p. 849–868, 2002.

ZHOU, Z. K.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Effect of storage temperature on cooking behaviour of rice. **Food Chemistry**, v. 105, n. 2, p. 491–497, 2007.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Effect of storage temperature on rice thermal properties. **Food Research International**, v. 43, p. 709–715, 2010.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. The distribution of phenolic acids in rice. **Food Chemistry**, v. 87, p. 401–406, 2004.

ZHU, X.; CAI, J.; XU, X.; XIE, Z. Discussion on the method for determining BET specific surface area in argillaceous source rocks. **Marine and Petroleum Geology**, v. 48, p. 124–129, 2013.